

MARCOS LÁZARO DE SOUZA ALBUQUERQUE

METODOLOGIA FOTOTÉRMICA APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PASTOSOS

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin,
Universidade Estadual de Campinas, como parte dos quesitos
para a obtenção do Título de Doutor em Ciências, sob
orientação do Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva e co-orientação
do Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares.

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Marcos Lázaro de Souza Albuquerque e aprovada pela Comissão Julgadora.*



Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (Orientador)
Campinas, SP, 16 de dezembro de 2008

CAMPINAS-SP, BRASIL

DEZEMBRO DE 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

AL15m	<p>Albuquerque, Marcos Lázaro de Souza</p> <p>Metodologia fototérmica aplicada na caracterização de materiais pastosos / Marcos Lázaro de Souza Albuquerque. – Campinas, SP : [s.n.], 2008.</p> <p>Orientadores: Edson Corrêa da Silva e Antonio Manoel Mansanares.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p>1. Efusividade térmica. 2. Difusividade térmica. 3. Condutividade térmica. 4. Constante dielétrica relativa. 5. Materiais pastosos. 6. Metodologia fotopiroelétrica. I. Silva, Edson Corrêa da. II. Mansanares, Antonio Manoel. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Photothermal methodology applied in the characterization of pasty materials
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Thermal effusivity
 - 2. Thermal diffusivity
 - 3. Thermal conductivity
 - 4. Relative dielectric constant
 - 5. Pasty materials
 - 6. Photopyroelectric methodology
- **Área de Concentração:** Física Geral
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Edson Corrêa da Silva
Prof. Helion Vargas
Prof. Antonio Carlos Bento
Profª Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Prof. Lisandro Pavie Cardoso
- **Data da Defesa:** 12/12/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCOS LÁZARO DE SOUZA ALBUQUERQUE – RA 027450**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12/12/2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva – UENF
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Helion Vargas - UENF

Profa. Dra. Antonio Carlos Bento – UEM

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves – FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – DFA/IFGW/UNICAMP

À Márcia e ao Marcos Antonio

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva, Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela orientação nesta tese.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares, Departamento de Eletrônica Quântica, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, pela co-orientação.

À Secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, pela assistência concedida.

À Prof^a. Dr^a. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, pelas amostras de gorduras vegetais.

Ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, Diretor Científico da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará, pela colaboração nas medidas simultâneas de sinais elétricos e térmicos realizadas inicialmente em margarina.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, pelas valiosas sugestões a respeito da apresentação do seminário.

Ao Prof. Dr. Petrus Alcantara Junior, Diretor Adjunto do Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, pela amizade e conselhos.

Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, Instituto de Ciências, Universidade Federal do Ceará, pelo incentivo e confiança.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, por toda ajuda.

Aos membros que durante o período do curso de pós-graduação formaram o Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética, Departamento de Eletrônica Quântica, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas: Dinah Barreto Serra (Física), Mauricio de Paula Arruda (Engenheiro, Oficina Eletrônica), Sanclair Assis Dini (Oficina Mecânica); André Oliveira Guimarães, Cassiano Rezende Pagliarini, Danilo Luchesi, Geraldo Magela Severino Vasconcelos, Julio César Guimarães Tedesco, Dr^a. Laura Ramos de Freitas, Dr. Manoel Mendes Pires, Marson Quintino Ferreira, Max Eric Soffner, Rafael Derradi de Souza, Rickson Coelho Mesquita, Thomas William Walker, Vagner Luiz da Silva; pelas discussões, sugestões e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus parentes e amigos, por colaborarem de uma maneira especial e peculiar.

A realização deste trabalho foi possível devido ao apoio financeiro concedido pelo CNPq, processo Nº. 141729/2003-1, e à FAPESP que deu auxílio à pesquisa através de aquisições de equipamentos e materiais utilizados.

A descoberta consiste em ver o que todos viram e pensar no que ninguém pensou

(Albert von Szent-Györgyi de Nagyrápolti, fisiologista húngaro)

Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se um experimento de detecção fototérmica com dois sensores piroelétricos em uma célula capacitiva que permite a realização de medidas térmicas e elétricas em materiais pastosos em função da temperatura. A célula idealizada para medidas elétricas e térmicas é um capacitor plano de placas paralelas capaz de obter das amostras investigadas os parâmetros de efusividade térmica, difusividade térmica, condutividade térmica e constante dielétrica relativa, simultaneamente, além de detectar transições, em especial fusão. A célula capacitiva fotopiroelétrica é composta por dois sensores piroelétricos entre os quais a amostra é posicionada. Um elemento Peltier associado a um termistor é utilizado para o controle de temperatura. Incide sobre a célula um feixe de radiação eletromagnética oriunda de uma fonte Laser Ar⁺ (514,5 nm). A radiação modulada atinge diretamente um dos sensores que é opaco e que está em contato térmico com a amostra. O calor gerado no primeiro sensor se propaga, então, pelo sistema amostra-segundo sensor gerando sinais nos dois sensores que são amplificados em amplitude e fase por dois amplificadores seletivos. Ao mesmo tempo, os sinais elétricos da célula capacitiva são registrados por uma ponte RCL operando em 2 kHz. A aquisição de dados dos sinais térmicos é procedida em programa escrito em ambiente LabView para varredura de frequência de 0 a 100 Hz. Preliminarmente, medidas foram realizadas com margarina e mostraram o potencial da metodologia na verificação do comportamento térmico e elétrico de materiais pastosos. Foi investigado um conjunto de oito amostras constituídas por pares de componentes em proporções e métodos de sínteses diferentes de três tipos de óleos vegetais: algodão, palma e soja. Para a obtenção da constante dielétrica relativa da amostra, o valor da capacitância da mesma foi normalizado pelo valor de capacitância da célula vazia (dielétrico o ar). Modelos para a interpretação dos dados experimentais das medidas térmicas e elétricas foram desenvolvidos. Os gráficos dos sinais de amplitude e fase térmicas detectados pelos sensores foram plotados em função da frequência de modulação e ajustados pelas equações teóricas dos sensores para a obtenção dos parâmetros térmicos. Foram obtidos valores dos parâmetros efusividade térmica, difusividade térmica, condutividade térmica e constante dielétrica relativa das oito amostras investigadas, além da identificação da região do ponto de fusão das mesmas. Os resultados mostraram que a célula desenvolvida neste trabalho para a aplicação em materiais pastosos pode identificar a região do ponto de fusão, obter os parâmetros térmicos e a constante dielétrica relativa das amostras investigadas.

Abstract

This work consists in the development of an experimental apparatus of photopyroelectric detection using two pyroelectric sensors in a capacitive cell which allows the accomplishment of electrical and thermal measurements of pasty materials as a function of the temperature. The idealized cell for electrical and thermal measurements is based in a parallel plane-plate capacitor whose metallic plates are the internal surfaces of the pyroelectric sensors. The system is capable to obtain thermal parameters like effusivity, diffusivity and conductivity, and electric parameters like the dielectric constant for the investigated samples. The identification of the melt point region from either the thermal measurements of the photopyroelectric signal amplitude and phase or the electrical measurements is possible as well. The capacitive photopyroelectric cell is composed by two pyroelectric sensors. An insulator support is used to accommodate the samples which are placed between the sensors. An aluminum piece hold all parts of the cell; one Peltier element is associated with a termistor to control the temperature. An eletromagnetic radiation beam from a Ar^+ laser incides on the cell and is modulated by an acoustic-optic modulator. The modulated radiation reaches one of the sensors which is opaque and in contact with the sample. Two *Lock-in* amplifiers amplify the signals originated in each sensor due to the propagation of heat while the electrical signals are registered by an automatic RCL bridge operating at 2 kHz. For data acquisition a Labview language computer software was used allowing to frequency scanning from 0 to 100 Hz. Preliminary experiments were carried out with margarine and showed the methodology pontential in the verification of the thermal and electrical behavior of pasty materials. It was investigated a set of eight samples formed by different compositions of three vegetable oils: cotton, palm and soy in different proportions and within two synthesis methods (basic mixture of intersterification). The sample capacitance was normalized by the empty cell to obtain the relative dielectric constant of the sample. The models for the thermal and electrical data interpretation were developed. For the thermal case simulations were proceeded for a basic oil in order to verify the model. The graphs for thermal amplitude and phase from both sensors were plotted as a function of modulation frequency from which the thermal properties were obtained by fitting the model equations. The values of thermal effusivity, thermal diffusivity, thermal conductivity and relative dielectric constant were obtained for the samples and the transition melting region as well. The results have shown that the cell here developed is very suitable for the determination of thermal and electrical properties of pasty samples and the determination of transition as well.

Palavras-chave

1. Efusividade térmica.
2. Difusividade térmica.
3. Condutividade térmica.
4. Constante dielétrica relativa.
5. Materiais pastosos.
6. Metodologia fotopiroelétrica

Keywords

1. Thermal effusivity.
2. Thermal diffusivity.
3. Thermal conductivity.
4. Relative dielectric constant.
5. Pasty materials.
6. Photopyroelectric methodology

Lista de figuras

Fig. 1.1 – Elemento de volume em coordenadas cartesianas.....	5
Fig. 2.1 – Visor da Ponte RCL Automática.....	19
Fig. 2.2 – Diagrama de fase para a voltagem e corrente.....	20
Fig. 2.3 – Diagrama esquemático e fasorial para R_s e X_s	20
Fig. 3.1 – Representação esquemática do Modelo SPPE.....	24
Fig. 3.2 – A geometria unidimensional de uma célula fotopiroelétrica. Uma quantidade da onda térmica que alcança o eletrodo ($-d_2$) é refletida até uma distância arbitrária x dentro da amostra (s). Os outros meios são: ar ou gás (g); janela (w); sensor (p); substrato (t); suporte traseiro (b).....	47
Fig. 3.3 – Vários casos especiais possíveis da resposta fotopiroelétrica, dependendo da magnitude relativa do comprimento de difusão térmica da amostra μ_s , comprimento de absorção óptica da amostra $\mu_{\beta s}$, e espessura da amostra L_s . O grupo dos casos A e B aplicam-se para o sensor termicamente grosso e fino, respectivamente.....	59
Fig. 5.1 – Geometria unidimensional da célula DSPPE.....	73
Fig. 5.2 – Simulação da amplitude fotopiroelétrica no sensor 1, para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W/mK}$	79
Fig. 5.3 – Simulação da fase fotopiroelétrica no sensor 1, para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W/mK}$	79
Fig. 5.4 – Simulações para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a partir da equação de amplitude do sensor 2.....	80
Fig. 5.5 – Simulações para os termos a e c da equação de fase do sensor 2 em uma amostra de óleo vegetal ideal.....	81
Fig. 5.6 – Simulação para o termo a da equação de fase do sensor 2.....	82
Fig. 5.7 – Simulações para o termo c da equação de fase do sensor 2.....	82

Fig. 5.8 – Simulação para a equação (completa) de fase do sensor 2.....	83
Fig. 6.1 – Geometria unidimensional da célula de medidas simultâneas.....	86
Fig. 6.2 – Medidas independentes: (a) sinal elétrico (constante dielétrica) e (b) sinal térmico em células distintas.....	87
Fig. 6.3 – Medidas realizadas na mesma célula: (a) sinal elétrico, (b) sinal térmico.....	87
Fig. 6.4 – Configuração geométrica unidimensional da célula capacitiva fotopiroelétrica.....	90
Fig. 6.5 – Vista explodida da célula capacitiva fotopiroelétrica.....	91
Fig. 6.6 – Parâmetros térmicos obtidos para uma amostra de margarina: (a) efusividade; (b) difusividade.....	95
Fig. 8.1 – Resultados térmicos experimentais obtidos para a amostra spi5050: (a) efusividade; (b) difusividade.....	102
Fig. 8.2 – Gráficos da amplitude normalizada e da fase do sinal térmico detectados pelo sensor 1 para a amostra spi5050, com a variação de temperatura de 25 °C à 55 °C e frequência de modulação de 10 Hz.....	106
Fig. 8.3 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra spm5050..	107
Fig. 8.4 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra api6040....	108
Fig. 8.5 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra apm6040..	108
Fig. 8.6 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra spi5050, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C. A frequência do sinal da ponte RCL foi ajustada em 2 kHz.....	109
Fig. 8.7 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra spm5050, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C.....	110
Fig. 8.8 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra api6040, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C.....	111

Fig. 8.9 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra apm6040, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C..... 111

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – As expressões particulares para o fator Γ_A , reescritas na forma exponencial e a forma agrupada de acordo com os canais de acoplamentos específicos entre a amostra e o sensor. Os dois valores extremos para a reflectância são considerados.....	65
Tabela 6.1 – Dados dos sensores de PVDF.....	91
Tabela 7.1 – Comparação de gorduras alimentares entre os óleos de algodão, palma e soja.....	105
Tabela 7.2 – Componentes, síntese, proporção e código de identificação das amostras.....	106
Tabela 8.1 – Efusividade, difusividade, condutividade térmica e constante dielétrica relativa das amostras.....	110
Tabela 8.2 – Ponto de fusão aproximado das amostras.....	119

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Palavras-chave.....	v
Keywords.....	v
Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas.....	xi
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Lei de Fourier, equação de difusão de calor e o efeito piroelétrico.....	3
1.1 Lei de Fourier.....	3
1.2 Equação de difusão de calor.....	5
1.2.1 Equação de difusão de calor: caso tridimensional.....	5
1.2.2 Equação de difusão de calor: aplicação ao caso unidimensional.....	8
1.3 Efeito piroelétrico.....	12
Capítulo 2 – Detecção de Capacitância.....	17
2.1 Ponte RCL Automática.....	17
2.1.1 O Princípio da Medida.....	18
2.2 Constante Dielétrica Relativa de um Capacitor Plano de Placas Paralelas.....	22
Capítulo 3 – O Modelo SPPE.....	23
3.1 Análise para os Meios Materiais.....	24
3.1.1 Meio material: ar ($0 \leq x < +\infty$).....	24
3.1.2 Meio material: amostra ($-L_s \leq x \leq 0$).....	25
3.1.3 Meio material: sensor [$-(L_p + L_s) \leq x \leq -L_s$].....	25
3.1.4 Meio material: suporte [$-\infty < x \leq -(L_p + L_s)$].....	26

3.2 Condições de contorno nas interfaces.....	26
3.2.1 Condições de contorno para a temperatura.....	27
3.2.2 Condições de contorno para o fluxo de calor.....	28
3.3 As expressões para a amplitude e fase da voltagem piroelétrica.....	30
3.4 Casos Especiais.....	37
3.4.1 Caso A. Sensor opticamente opaco e termicamente grosso.....	38
3.4.1.1 Caso A.1. Amostra opticamente opaca ($\mu_{\beta s} \ll L_s$).....	39
3.4.1.1.1 Caso A.1(a): Amostra termicamente fina ($\mu_s \gg L_s$; $\mu_s \gg \mu_{\beta s}$).....	39
3.4.1.1.2 Caso A.1(b): Amostra termicamente grossa ($\mu_s < L_s$; $\mu_s > \mu_{\beta s}$).....	40
3.4.1.1.3 Caso A.1(c): Amostra termicamente muito grossa ($\mu_s \ll L_s$; $\mu_s < \mu_{\beta s}$).....	41
3.4.1.2 Caso A.2. Amostra opticamente transparente ($\mu_{\beta s} > L_s$).....	42
3.4.1.2.1 Caso A.2(a): Amostra termicamente muito fina ($\mu_s \gg L_s$; $\mu_s > \mu_{\beta s}$).....	43
3.4.1.2.2 Caso A.2(b): Amostra termicamente fina ($\mu_s > L_s$; $\mu_s < \mu_{\beta s}$).....	43
3.4.1.2.3 Caso A.2(c): Amostra termicamente grossa ($\mu_s < L_s$; $\mu_s \ll \mu_{\beta s}$).....	44
3.4.2 Caso B. Sensor opticamente opaco e termicamente fino.....	45
3.5 O Modelo Generalizado da SPPE.....	46
3.5.1 A Resposta Fotopiroelétrica.....	46
3.5.2 Casos Especiais e suas Interpretações.....	50
3.5.2.1 Caso (A). Sensor termicamente grosso ($1 < a_p L_p$).....	51
3.5.2.1.1 Grupo (1). Amostra opticamente opaca ($1 < \beta_s L_s$).....	52
3.5.2.1.2 Grupo (2). Amostra transparente ($\beta_s L_s < 1$).....	55
3.5.2.2 Caso (B). Sensor termicamente fino ($a_p L_p < 1$).....	59
3.5.2.2.1 Grupo (1). Amostra opticamente opaca.....	60
3.5.2.2.2 Grupo (2). Amostra opticamente transparente.....	61

Capítulo 4 – O Modelo IPPE.....	63
4.1 Sensor termicamente fino.....	64
4.1.1 Amostra termicamente grossa, $M \gg 1$	64
4.1.2 Amostra termicamente fina, $M < 1$, e suporte traseiro o ar.....	64
4.2 Amostra e sensor termicamente grossos.....	65
4.3 Aplicação da IPPE na medida de condutividade térmica de sólidos.....	65
Capítulo 5 – O Modelo DSPPE.....	69
5.1 Configuração e equações da DSPPE.....	69
5.1.1 Sensor 1.....	72
5.1.2 Sensor 2.....	73
5.2 Simulações das equações DSPPE em óleo vegetal.....	75
Capítulo 6 – Célula capacitiva fotopiroelétrica.....	83
6.1 Célula precursora de medidas simultâneas.....	83
6.1.1 Montagem experimental da célula de medidas simultâneas.....	84
6.1.2 Medidas com margarina.....	85
6.2 Configuração da célula capacitiva fotopiroelétrica.....	87
6.3 Metodologia.....	88
Capítulo 7 – Materiais utilizados.....	95
Capítulo 8 – Resultados da metodologia para as amostras de gorduras vegetais....	99
Conclusão.....	113
Referências.....	119
Apêndice – Circuitos Capacitivos C.A.....	A1

Introdução

O presente trabalho relata as investigações em amostras de gorduras vegetais através da aplicação da metodologia de detecção fotopiroelétrica de dois sensores, em temperatura controlada. Medidas de sinais elétricos nas amostras também foram realizadas. Alguns ensaios preliminares foram realizados em amostras de margarina, sem sal, com 80% de gordura.

No primeiro capítulo são abordados os temas sobre a Lei de Fourier, Equação de Difusão de Calor e o Efeito Piroelétrico, que são assuntos básicos importantes para o entendimento da teoria de detecção fotopiroelétrica.

Um capítulo breve sobre detecção de capacitância foi convenientemente disposto no segundo capítulo da tese, antecedendo os modelos teóricos fotopiroelétricos das configurações de detecção, já que os sensores piroelétricos possuem efeitos capacitivos que são levados em conta nos modelos teóricos de detecção fototérmica abordados neste trabalho.

O terceiro capítulo apresenta o modelo *standard* ou configuração SPPE (standard photopyroelectric), que consiste de um feixe laser incidente em uma amostra, sendo esta amostra em bom contato térmico com um sensor piroelétrico. Nesta configuração é possível obter o valor do parâmetro difusividade térmica da amostra.

O quarto capítulo segue apresentando o modelo frontal ou inverso, também conhecido pela sigla IPPE (inverse photopyroelectric), em que o feixe laser atinge diretamente o sensor piroelétrico, que está em bom contato térmico com a amostra. Nesta configuração, o parâmetro térmico da amostra possível de ser obtido é a efusividade térmica.

No quinto capítulo, as equações de detecção fotopiroelétrica de outro modelo são apresentadas. Este modelo é chamado de modelo de dois sensores ou configuração DSPPE (dual sensor photopyroelectric) por possuir dois sensores que detectam os sinais térmicos da amostra. Nesta configuração os parâmetros térmicos efusividade e difusividade da amostra são obtidos simultaneamente, utilizando-se a mesma célula fotopiroelétrica.

O sexto capítulo descreve a configuração e metodologia da célula de medidas térmicas e elétricas proposta neste trabalho, apresentando também alguns resultados obtidos para uma amostra de margarina, sem sal e com 80% de gordura.

O sétimo capítulo apresenta as amostras de gorduras vegetais investigadas neste trabalho, enquanto que o oitavo capítulo apresenta os principais resultados obtidos pela célula de medidas térmicas e elétricas em diferentes amostras compostas por pares de gorduras vegetais (extraídas do algodão, palma e soja) em diferentes proporções, as quais foram sintetizadas por dois métodos diferentes: mistura e interesterificação.

A conclusão apresenta-se após o oitavo capítulo, em que são discutidos os principais resultados pela célula de medidas térmicas e elétricas e perspectivas futuras. Um apêndice tratando sobre circuitos capacitivos C.A. está localizado após a conclusão.

A realização deste trabalho foi possível devido ao apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, processo N°. 141729/2003-1, e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.

Capítulo 1 – Lei de Fourier, equação de difusão de calor e o efeito piroelétrico

Neste capítulo serão abordados os seguintes temas: lei de Fourier; equação de difusão de calor e o efeito piroelétrico. A demonstração da Lei de Fourier é apresentada para o caso em uma dimensão e estendida para o caso tridimensional. A equação de difusão de calor é demonstrada para os casos geral (em três dimensões) e particular (unidimensional). Na última seção será apresentado o efeito piroelétrico, onde será discutida a geração de sinal piroelétrico. Ainda, nesta última seção, é abordado sucintamente o filme de difluoreto de polivinilideno (polyvinylidene difluoride, PVDF).

1.1 Lei de Fourier

Diversos resultados experimentais obtidos em diferentes meios e com diversas geometrias mostram que, se dois planos paralelos (1 e 2) – mantidos em temperaturas diferentes (T_1 e T_2 , sendo que $T_1 > T_2$) – forem separados por um meio material de espessura δx , uma quantidade de calor fluirá de um plano para o outro, onde essa quantidade de calor atravessa uma superfície de

área A deste material em um tempo δt . A variação de fluxo de calor δQ no tempo δt é diretamente proporcional à área de seção transversal A e à variação de temperatura entre os planos 1 e 2. No entanto, esta taxa de variação de fluxo ($\delta Q/\delta t$) é inversamente proporcional à distância δx entre esses planos,

$$\frac{\delta Q}{\delta t} \propto \frac{A}{\delta x} \delta T. \quad (1.1.1)$$

Uma constante de proporcionalidade é necessária na equação, já que há diferença na condução de calor em diversos meios. Esta constante é chamada de *condutividade térmica* (k) e depende de cada material. Então, a Eq. (1.1.1) torna-se:

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = -k \frac{A}{\delta x} \delta T, \quad (1.1.2)$$

onde o sinal menos significa que o sentido do fluxo de calor aponta do plano de maior para o de menor temperatura. Se q for considerada a taxa de variação de fluxo de calor *por unidade de área*, então, tem-se,

$$q = \left(\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\delta t} \right) = -k \frac{\delta T}{\delta x}, \quad (1.1.3)$$

ou na forma diferencial,

$$q = \left(\frac{1}{A} \frac{d}{dt} Q \right) = -k \frac{dT}{dx}, \quad (1.1.4)$$

podendo-se estender a Eq. (1.1.4) para o espaço tridimensional, isto é, a Lei de Fourier:

$$\mathbf{q} = -k \nabla T. \quad (1.1.5)$$

A Lei de Fourier foi estabelecida em 1811 pelo matemático e físico francês Jean Baptiste Joseph, mais conhecido como Barão de Fourier. Constitui-se de uma lei empírica, sendo estabelecida a partir da experiência e descreve a teoria da condutibilidade calorífica em regimes de temperaturas estacionárias e variáveis.

1.2 Equação de difusão de calor

A equação de difusão de calor é fundamental nas análises das técnicas de detecção fotopiroelétricas que formam a base teórica deste trabalho. A presente seção está dividida em duas partes, sendo que a primeira demonstra a equação de difusão em um elemento de volume para um material homogêneo. A segunda parte aplica esta equação de difusão em uma dimensão e encontra a solução geral da equação não homogênea da temperatura unidimensional.

1.2.1 Equação de difusão de calor: caso tridimensional

Considera-se que um fluxo de calor (taxa de variação de fluxo com respeito ao tempo) atravessa um meio material. Particularizando-se a análise para um elemento de volume desse material em coordenadas cartesianas,

$$dv = dx \, dy \, dz. \quad (1.2.1)$$

A Figura 1.1 ilustra com mais detalhes este exemplo de fluxo de calor em um elemento de volume dv , levando-se em conta o princípio de conservação de energia.

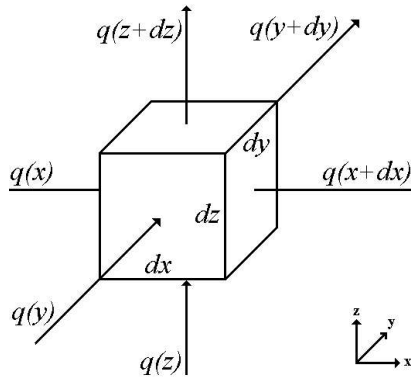


Figura 1.1 – Elemento de volume em coordenadas cartesianas.

Tem-se que a taxa de fluxo de calor Q_E que entra neste elemento de volume será a taxa do fluxo de calor Q_S que sai, menos a taxa de fluxo de calor Q_G gerada nele e mais a taxa de fluxo de calor Q_A que é armazenada dentro do elemento de volume. Dessa maneira, a conservação de energia para este elemento de volume será $Q_E = (Q_S - Q_G) + Q_A$, ou

$$Q_E + Q_G - Q_S = Q_A. \quad (1.2.2)$$

As suas respectivas expressões são:

$$Q_E = q_x + q_y + q_z; \quad (1.2.3)$$

$$Q_S = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}; \quad (1.2.4)$$

$$Q_G = G \, dx \, dy \, dz; \quad (1.2.5)$$

$$Q_A = \rho \, c \, \frac{\partial T}{\partial t} \, dx \, dy \, dz, \quad (1.2.6)$$

sendo que G é a taxa de geração de energia *por unidade de volume*, ρ é a densidade do corpo e c é o calor específico.

Fazendo-se as substituições das equações de (1.2.3) à (1.2.6) na Eq. (1.2.2), obtém-se:

$$[q_x + q_y + q_z] + [G \, dx \, dy \, dz] - [q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}] = \rho \, c \, \frac{\partial T}{\partial t} \, dx \, dy \, dz, \quad (1.2.7)$$

e expandindo-se os termos das taxas dos fluxos de calor de saída em até a primeira ordem,

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial}{\partial x} q_x \, dx; \quad (1.2.8)$$

$$q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial}{\partial y} q_y \, dy; \quad (1.2.9)$$

$$q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial}{\partial z} q_z \, dz, \quad (1.2.10)$$

e substituindo-os na Eq. (1.2.7), obtém-se a expressão:

$$[G \, dx \, dy \, dz] - \left[\frac{\partial}{\partial x} q_x \, dx + \frac{\partial}{\partial y} q_y \, dy + \frac{\partial}{\partial z} q_z \, dz \right] = \rho \, c \, \frac{\partial T}{\partial t} \, dx \, dy \, dz, \quad (1.2.11)$$

onde os termos simétricos foram simplificados.

A seguir, aplica-se a Lei de Fourier nas taxas de fluxos de calor de entrada, q_x , q_y , q_z ,

$$q_x = -k_x \, dy \, dz \left(\frac{\partial}{\partial x} T \right)_x; \quad (1.2.12)$$

$$q_y = -k_y dx dz \left(\frac{\partial}{\partial y} T \right)_y; \quad (1.2.13)$$

$$q_z = -k_z dx dy \left(\frac{\partial}{\partial z} T \right)_z. \quad (1.2.14)$$

Fazendo-se as substituições das equações de (1.2.12) a (1.2.14) na Eq. (1.2.11), obtém-se:

$$\begin{aligned} G dx dy dz + \\ - \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(-k_x dy dz \frac{\partial}{\partial x} T \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left(-k_y dx dz \frac{\partial}{\partial y} T \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left(-k_z dx dy \frac{\partial}{\partial z} T \right) dz \right] = \\ = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz. \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

Assumindo-se que a condutividade térmica do material é isotrópica ($k_x=k_y=k_z=k$), então, as derivadas parciais podem ser simplificadas na expressão. Simplificando-se os termos semelhantes e dividindo-se todos os termos por k obtém-se:

$$\frac{G}{k} + \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] T = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1.2.16)$$

O termo $k(\rho c)^{-1}$ pode ser substituído por uma nova constante α (difusividade térmica que representa a rapidez com a qual o calor se distribui no meio) para tornar a expressão mais compacta. Assim, após substituir-se o termo entre colchetes pela definição de Laplaciano, a Eq. (1.2.16) torna-se:

$$\frac{G}{k} + \nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1.2.17)$$

Portanto, a Eq. (1.2.17) obtida corresponde à importante equação geral de difusão de calor em três dimensões, meio isotrópico, sendo escrita de outra forma:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{G}{k} = 0. \quad (1.2.18)$$

O primeiro termo à esquerda representa a diferença de calor que entra e que sai no meio; o segundo corresponde à energia ali armazenada e o terceiro a energia gerada (ou absorvida).

Para efeito de informação, a Eq (1.2.18) também pode ser apresentada em três casos particulares: estado estacionário (ou seja, a temperatura não possui dependência temporal) com fonte, estado estacionário sem nenhuma geração de calor interno (ou seja, G é igual a zero), e equação de difusão sem fonte. Os respectivos casos particulares apresentam-se a seguir.

Estado estacionário: obtém-se a equação de Poisson,

$$\nabla^2 T + \frac{G}{k} = 0. \quad (1.2.19)$$

Estado estacionário sem nenhuma geração de calor interno: obtém-se a equação de Laplace,

$$\nabla^2 T = 0. \quad (1.2.20)$$

Estado sem nenhum calor interno gerado: obtém-se a equação de difusão sem fonte,

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (1.2.21)$$

1.2.2 Equação de difusão de calor: aplicação ao caso

unidimensional

Na subseção anterior, foi encontrada a equação de difusão de calor em três dimensões para um meio isotrópico. Se a Eq. (1.2.18) for reduzida para o problema unidimensional a equação de difusão torna-se:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) + \frac{1}{k} G(x, t) = 0. \quad (1.2.22)$$

Sendo a taxa de geração de energia por unidade de volume (também chamada de termo de fonte ou de geração de calor interno) apenas uma função de x , pode-se expressá-la na forma:

$$G(x) = \eta \left[\frac{I(x) - I(x + dx)}{dx} \right], \quad (1.2.23)$$

onde η é o coeficiente de eficiência quântica de transformação de luz em calor e I é a intensidade de radiação. Se o sinal menos for explicitado para fora dos colchetes, obtém-se a definição da derivada.

$$G(x) = -\eta \left[\frac{I(x+dx) - I(x)}{dx} \right] = -\eta \frac{d}{dx} I(x). \quad (1.2.24)$$

Considera-se que a intensidade da radiação é atenuada exponencialmente, ou seja, $I(x) = I_0 \exp(-\beta x)$, onde I_0 é a intensidade de radiação incidente e β é o coeficiente de absorção óptica. O termo de fonte torna-se:

$$G(x) = -\eta \frac{d}{dx} [I_0 \exp(-\beta x)], \quad (1.2.25)$$

e resolvendo-se a diferencial em função de x , obtém-se a expressão:

$$G(x) = I_0 \eta \beta \exp(-\beta x). \quad (1.2.26)$$

Agora considera-se que a radiação incidente seja senoidalmente modulada com frequência angular (ω) e dependência temporal t . A equação da temperatura pode ser reescrita como:

$$T(\omega, x, t) = T(\omega, x) \exp(j\omega t). \quad (1.2.27)$$

Logo, torna-se conveniente assumir que o termo de geração de calor seja:

$$G(\omega, x, t) = G(\omega, x) \exp(j\omega t), \quad (1.2.28)$$

isto é,

$$G(\omega, x, t) = \frac{1}{2} I_0 \eta \beta [\exp(-\beta x)] \exp(j\omega t), \quad (1.2.29)$$

em que I_0 é redefinido como o valor de pico a pico. Assim, substituindo-se as Eqs. (1.2.27,29) na Eq. (1.2.22), obtém-se:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [T(\omega, x) \exp(j\omega t)] - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} [T(\omega, x) \exp(j\omega t)] + \frac{1}{2k} I_0 \eta \beta [\exp(-\beta x)] \exp(j\omega t) = 0.$$

Rearranjando-se os termos, resolvendo-se a derivada temporal, e explicitando-se o termo

para a exponencial em função da frequência angular, obtém-se a expressão:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(\omega, x) - \frac{j\omega}{\alpha} T(\omega, x) + \frac{1}{2k} I_0 \eta \beta [\exp(-\beta x)] \right\} \exp(j\omega t) = 0. \quad (1.2.30)$$

Para que a Eq. (1.2.30) seja válida, deve-se tomar o termo entre chaves igual a zero. Dessa forma, é obtida a equação não homogênea da temperatura unidimensional para uma radiação senoidalmente modulada:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(\omega, x) - \frac{j\omega}{\alpha} T(\omega, x) + \frac{1}{2k} I_0 \eta \beta [\exp(-\beta x)] = 0. \quad (1.2.31)$$

Os dois primeiros termos formam a equação homogênea, enquanto que o último é o termo particular. A equação homogênea poderá ser resolvida ao substituir-se nela a expressão matemática definida por $T = \exp(mx)$, sendo que as raízes da incógnita m são parâmetros a determinar. Após realizar-se as substituições, então evidencia-se a exponencial e em seguida, é tomada esta exponencial como sendo diferente de zero para que o resultado seja diferente do trivial. Logo, obtém-se a seguinte expressão:

$$m^2 - \frac{j\omega}{\alpha} = 0. \quad (1.2.32)$$

É necessário aplicar-se a definição do coeficiente de difusão térmica complexo σ_i e em seguida substituí-la na Eq. (1.2.32) para que a mesma seja convenientemente resolvida. Portanto,

$$\sigma_i \equiv \frac{(1+j)}{\mu_i}, \quad (1.2.33)$$

é o coeficiente de difusão térmica complexo em um meio i , onde,

$$\mu_i \equiv \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\omega}}, \quad (1.2.34)$$

é o comprimento de difusão térmica em um meio i , sendo definido em termos da frequência angular e da difusividade térmica desse meio i (fisicamente, μ_i é a distância que a onda térmica

alcança dentro de um meio i quando ela decai de $1/e$ do seu valor de amplitude na superfície desse mesmo meio).

E assim, o termo $j\omega/\alpha$ na Eq. (1.2.32) é substituído por σ^2 , e as raízes calculadas para m são $m_1 = +\sigma$ e $m_2 = -\sigma$, em que as suas respectivas soluções são $\exp(+\sigma x)$ e $\exp(-\sigma x)$. O Wronskiano destas soluções é:

$$W(e^{\sigma x}, e^{-\sigma x}) = \begin{vmatrix} T_1 & T_2 \\ \frac{d}{dx} T_1 & \frac{d}{dx} T_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{\sigma x} & e^{-\sigma x} \\ \sigma e^{\sigma x} & -\sigma e^{\sigma x} \end{vmatrix} = -\sigma e^{2\sigma x} - \sigma \neq 0. \quad (1.2.35)$$

As soluções são linearmente independentes e formam a solução para a equação homogênea,

$$T_H = c_0 e^{\sigma x} + c_1 e^{-\sigma x}, \quad (1.2.36)$$

em que c_0 e c_1 são coeficientes independentes de x . Voltando-se à equação não homogênea, cuja solução geral é composta por uma solução homogênea T_H mais uma solução particular T_P ,

$$T = T_H + T_P, \quad (1.2.37)$$

a Eq. (1.2.31), torna-se:

$$\frac{d^2}{dx^2}(T_H + T_P) - \sigma^2(T_H + T_P) + \frac{1}{2k} I_0 \eta \beta e^{-\beta x} = 0. \quad (1.2.38)$$

Sugerindo-se convenientemente a substituição do termo particular por

$$T_P = c_2 \exp(-\beta x), \quad (1.2.39)$$

então, a Eq. (1.2.38) é simplificada, obtendo-se a expressão:

$$c_2 \beta^2 e^{-\beta x} - c_2 \sigma^2 e^{-\beta x} + \frac{1}{2k} I_0 \eta \beta e^{-\beta x} = 0. \quad (1.2.40)$$

Manipulando-se esta equação, é possível obter o coeficiente c_2 , que será dado por:

$$c_2 = \frac{I_0 \eta \beta}{2k(\sigma^2 - \beta^2)}. \quad (1.2.41)$$

A Eq. (1.2.41) poderá ser substituída na Eq. (1.2.39), resultando-se na expressão

$$T_p = \frac{I_0 \eta \beta}{2k(\sigma^2 - \beta^2)} \exp(-\beta x). \quad (1.2.42)$$

Finalmente, para se obter a solução geral da equação não homogênea, substitui-se as Eqs. (1.2.36,42) na Eq. (1.2.37), e o resultado encontrado é:

$$T = c_0 e^{\sigma x} + c_1 e^{-\sigma x} + \frac{I_0 \eta \beta}{2k(\sigma^2 - \beta^2)} e^{-\beta x}. \quad (1.2.43)$$

1.3 Efeito piroelétrico

Existem 21 classes cristalográficas que não possuem centro de simetria. Dessas 21 classes, 20 apresentam polarização elétrica sob influência de pressões externas (efeito piezoelétrico). Este último grupo engloba um subgrupo de 10 classes cristalográficas que possuem um único eixo polar, isto é, um momento de dipolo elétrico. Esses cristais também podem gerar cargas elétricas devido ao aquecimento não uniforme, o que é atribuído à mudança de magnitude dos dipolos elétricos com a temperatura (efeito piroelétrico).

Um material pode ser caracterizado pelo seu coeficiente piroelétrico $p(\mathbf{r}, t)$, onde \mathbf{r} e t descrevem as dependências espacial e temporal, respectivamente. Particularizando-se para o caso unidimensional de maneira que o problema seja simplificado o coeficiente piroelétrico poderá ser reescrito apenas como p .

Quando há uma variação de distribuição de temperatura $\Delta T(x, t)$ em relação à uma distribuição de temperatura de referência $T_0(x, t_0)$,

$$\Delta T(x, t) = T(x, t) - T_0(x, t_0), \quad (1.3.1)$$

a polarização no piroelétrico também sofre variações. Se apenas uma camada do piroelétrico de espessura δx for levada em conta, a variação da polarização por unidade de área será dada por:

$$\delta P = p \Delta T(x, t) \delta x. \quad (1.3.2)$$

Assumindo-se que o coeficiente piroelétrico p seja constante e que a espessura do piroelétrico seja L_P , a polarização total será:

$$P = p \int_0^{L_P} \Delta T(x, t) dx. \quad (1.3.3)$$

Um sensor piroelétrico é formado por uma lâmina de material piroelétrico com as suas superfícies metalizadas. Dessa maneira, o sensor piroelétrico funciona como um capacitor plano e a sua variação de temperatura induz uma carga elétrica $Q(t)$, a qual é proporcional ao valor médio da variação de temperatura no mesmo, ou seja,

$$Q(t) = p \cdot \bar{T}, \quad (1.3.4)$$

em que o valor médio da variação de distribuição de temperatura no piroelétrico de espessura L_P é definido por:

$$\bar{T} = \frac{1}{L_P} \int_0^{L_P} \Delta T(x, t) dx. \quad (1.3.5)$$

Para um sensor piroelétrico de filme fino em bom contato térmico com uma amostra, o valor médio da variação de temperatura no elemento piroelétrico é aproximadamente igual à variação de temperatura na interface entre sensor e amostra.

Neste caso, o sensor produz uma carga proporcional à esta variação de temperatura e pode ser usado como um termômetro (modo termométrico). A resposta temporal do dispositivo estará limitada ao tempo que transcorre até que o sistema sensor-amostra entre em equilíbrio.

Quando isso ocorre, todo o volume do sensor contribui para o sinal e um máximo de sinal é obtido. Mesmo com este sinal máximo obtido, apenas uma pequena fração da energia absorvida pela amostra alcança o sensor. Resposta temporal extrema ou ultra sensibilidade não será obtida com tal termômetro piroelétrico.

Um piroelétrico calorímetro, entretanto, combina em um único elemento todas essas

características citadas anteriormente. A variação de distribuição de temperatura está associada à variação de energia ΔU contida no filme piroelétrico, assumindo-se que o seu calor específico c seja independente da temperatura e que a sua densidade específica ρ seja constante, isto é,

$$\Delta U(t) = c \rho \int_0^{L_p} \Delta T(x, t) dx. \quad (1.3.6)$$

Conseqüentemente, as cargas elétricas induzidas serão proporcionais às variações de energia que ocorrem no sensor (modo calorimétrico), ou seja,

$$Q(t) = \left(\frac{p}{c \rho L_p} \right) \Delta U(t). \quad (1.3.7)$$

Se as perdas de calor do sensor para a vizinhança forem desprezadas, o dispositivo se comporta como um calorímetro. Essa condição pode ser obtida colocando-se uma amostra fina sobre uma folha de piroelétrico. A resposta temporal do sensor é limitada pelo tempo necessário para converter a entrada da energia térmica em variação de polarização, cujo tempo de conversão é da ordem de nanossegundos para sensores piroelétricos comuns.

Considerando-se que a variação de distribuição de temperatura no sensor piroelétrico seja senoidalmente modulada, isto é, $\Delta T = T(\omega, x) \exp(j\omega t)$, o valor médio de variação de distribuição de temperatura poderá ser escrito como:

$$\bar{T} = \frac{1}{L_p} \int_0^{L_p} T(\omega, x) \exp(j\omega t) dx. \quad (1.3.8)$$

É necessário refazer a definição para a expressão do valor médio de variação de temperatura, sendo a mesma reescrita como $\bar{T} = T_m(\omega) \exp(j\omega t)$, onde $T_m(\omega)$ é a temperatura média em função da frequência angular ω [Holeman, 1972]. Portanto, simplificando-se o termo exponencial, a equação de temperatura média do sensor piroelétrico de filme fino é expressa na forma:

$$T_m(\omega) = \frac{1}{L_p} \int_0^{L_p} T(\omega, x) dx. \quad (1.3.9)$$

Considerando-se a expressão do valor médio de temperatura, a corrente do sensor piroelétrico i será encontrada ao derivar-se em função do tempo a Eq. (1.3.9) e o resultado desta derivada sendo multiplicado por p . Portanto,

$$i = j\omega p T_m \exp(j\omega t), \quad (1.3.10)$$

e a voltagem piroelétrica será a relação entre a carga Q gerada no sensor piroelétrico pela capacitância piroelétrica C de área unitária,

$$V = \frac{pL_P}{k\varepsilon_0} \cdot T_m(\omega) \exp(j\omega t). \quad (1.3.11)$$

Os materiais ferroelétricos (como os piroelétricos) caracterizam-se por sua despolarização ocorrer quando aquecidos próximo ou acima de uma determinada temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie. Portanto, o uso do modelo unidimensional só se justifica para pequenas amplitudes de temperatura, em uma temperatura de referência abaixo da temperatura crítica.

Materiais como titanato de bário, tantalato de lítio, sulfato de lítio (mono) hidratado ou sulfato de triglicina estão disponíveis como cerâmicas piroelétricas ou monocristais com uma temperatura crítica de centenas de graus celsius. Entretanto, esses materiais são muito frágeis e conseqüentemente de difícil manuseio. Devido ao custo da ordem de centenas de dólares por um elemento, o uso desses materiais é limitado às aplicações tais como potenciômetro para laser ou medidores de energia. Por outro lado, eletretos de polímero tais como poli-difluoreto de vinilideno (polyvinylidene difluoride, PVDF) estão disponíveis em forma de filme fino e flexível com a espessura da ordem de micrômetros, ambas as superfícies metalizadas por uma liga de NiCu, em um custo mais baixo e de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas adequadas. O filme PVDF possui a temperatura crítica aproximadamente 130°C. É compatível com a maioria dos solventes, meios e processos químicos. A desvantagem desse material é que seu uso está restrito à

temperaturas abaixo de 100°C. Entretanto, no modo pulsado, em temperaturas transientes acima de 900°C podem ser sustentadas por vários nanossegundos sem notável degradação do material.

O baixo custo do material permite a disponibilização de detectores um fato de particular interesse em rotinas de aplicações como monitor de filme fino. O baixo custo conseqüentemente beneficia detectores de áreas grandes ou um grande número de detectores. Filmes de PVDF estão disponíveis comercialmente pela Beta Physics Division of Eastman Technology, Kureha Chemical Industries (K-F Film), Pemnvalt Corporation (Kynar[®]) e Solvay Technologies (Solef[®]).

O baixo ponto de fusão e a baixa temperatura crítica do PVDF elimina a solda como técnica para estabelecer o contato térmico com o elemento. Mesmo em temperatura de solda abaixo da temperatura crítica, voltagens substanciais seriam geradas devida à alta figura de mérito piroelétrica. Com um filme muito fino, essas voltagens transladariam para os campos elétricos mais altos causando possivelmente arco voltaico e danos permanentes ao elemento.

Adesivos condutivos, que não seriam muito desejáveis em aplicações em vácuo ou contato mecânico, são viáveis apenas como técnicas de contato. Esses sensores também podem ser anexados em superfícies planas e curvas para uso em termometria, e aplicações em compostos para acoplamento térmico.

Esse tipo de detector é apropriado para todas aquelas aplicações termométricas citadas anteriormente onde a resolução temporal ou sensibilidade não são um problema primário. Para medidas calorimétricas, a perda por condução de calor no dispositivo pela vizinhança deve ser mantida em nível mínimo e essas perdas devem ser reproduzíveis, uma condição que não é facilmente encontrada em um simples termômetro.

Capítulo 2 – Detecção de Capacitância

Neste capítulo será abordada a detecção de capacitância através de uma ponte RCL automática (PM6304, Fluke). Também será apresentado sucintamente a obtenção da constante dielétrica de um material desconhecido.

2.1 Ponte RCL Automática

A Ponte RCL automática [Programmable Automatic RCL] é usada para medidas precisas de resistência, capacitância e indutância. A sua precisão básica é de 0,1%. O componente a ser medido é conectado ao instrumento via painel frontal através de um cabo-teste de quatro fios ou por um adaptador teste de quatro terminais. As medidas são realizadas usando um sistema de quatro fios. A frequência teste é realizada na faixa de 50 Hz a 100 kHz. As voltagens-teste estão disponíveis em: 2V, 1V e 50 mV (rms). O resultado da medida, o valor numérico, a dimensão e o símbolo do circuito equivalente são todos mostrados em um visor de cristal líquido (LCD) de cinco dígitos, o qual é atualizado na taxa de duas medidas por segundo, aproximadamente. Um microprocessador controla o processo de medida, computa o valor medido e transfere o resultado para o visor. No modo AUTO (automático) o parâmetro dominante e secundário, R, C ou L do

componente testado é automaticamente selecionado para o visor. Por exemplo, para uma indutância com fator de qualidade Q entre 1 e 1000, o instrumento indica o valor medido das indutâncias em série e das resistências em série, e como o símbolo do circuito equivalente as conexões em série de uma indutância e uma resistência. Em adição ao modo AUTO, os seguintes modos podem ser selecionados:

- componentes em série ou em paralelo;
- impedância Z ;
- ângulo de fase Φ ;
- fator de qualidade Q , fator de dissipação D ;
- voltagem componente V_x , corrente componente I_x .

2.1.1 O Princípio da Medida

O componente medido é baseado na técnica de corrente e voltagem. A voltagem e a corrente do componente são medidos e convertidos em valores binários. Desses valores o processador calcula os parâmetros elétricos do componente. De acordo com a seleção do parâmetro pelo painel frontal, diferentes parâmetros são mostrados.

Acionando o modo AUTO ou pressionando a tecla SER/PAR quando o modo AUTO for selecionado, os parâmetros dominante e secundário (resistência, capacitância ou indutância) são mostrados. Em adição, os parâmetros selecionados podem ser mostrados manualmente (Q , D , Z , Φ , V_x ou I_x).

Cada ciclo de medida leva aproximadamente 0,5 s. Em medidas C.A. um ciclo consiste de sete medidas, sendo os resultados armazenados e calculados. Finalmente o resultado é transferido para o visor. As sete medidas são as seguintes:

1. medida da voltagem: 0 °

2. medida da voltagem: 90°

3. medida de referência: 0°

fator ganho > 1

fator ganho < 1

4. medida de referência: 90°

medida de corrente: 0°

5. medida de corrente: 0°

medida de corrente: 90°

6. medida de corrente: 90°

medida de referência: 0°

7. medida de referência: 0°

medida de referência: 90°

Os sete valores de medidas são armazenados nas medidas resultantes. O microprocessador usa os valores de medidas para calcular as resistência equivalente R_s das resistências em série, a reatância equivalente X_s das reatâncias em série, e o fator de qualidade Q do componente. No modo AUTO o microprocessador determina os parâmetros dominante e secundário, calcula seus valores, e apresenta-os juntamente com o símbolo do circuito equivalente. Se um dos parâmetros for manualmente selecionado, este parâmetro é calculado e mostrado. Após isso, o próximo ciclo de medidas começa com as medidas resultantes.

O visor mostra:

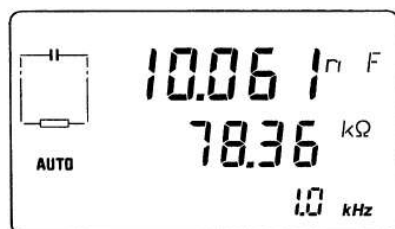


Fig. 2.1 – Visor da Ponte RCL Automática.

O seguinte diagrama de fase e fórmulas mostram as bases matemáticas para os cálculos internos do valor do componente.

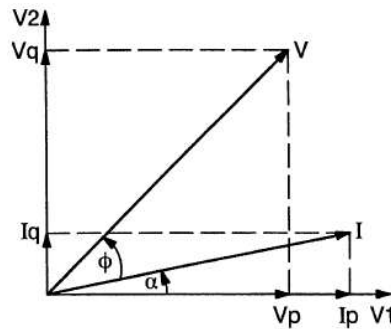


Fig. 2.2 – Diagrama de fase para a tensão e corrente.

V: tensão;

I: corrente;

V_1, V_2 : 0° – tensão, 90° – tensão;

ϕ : ângulo de fase entre I e V;

α : ângulo de fase entre I e V_1 .

No diagrama a relação de fase entre I e V é uma indutância. Em cada ciclo de medida, os seguintes componentes vetoriais são determinados:

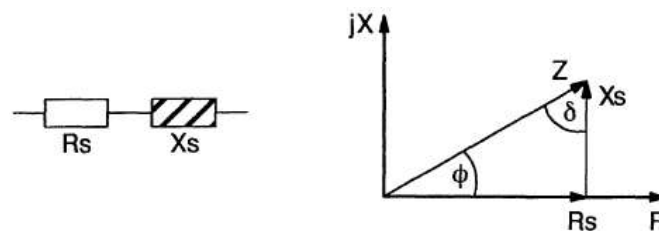
$$V_p, V_q, I_p, I_q.$$

São calculadas dessas componentes vetoriais a resistência e reatância em séries a partir das expressões a seguir:

$$R_s = \frac{V_p I_p + V_q I_q}{I_p^2 + I_q^2}; \quad (2.3.1)$$

$$X_s = \frac{V_q I_p - V_p I_q}{I_p^2 + I_q^2}. \quad (2.3.2)$$

O seguinte circuito equivalente é válido:

Fig. 2.3 – Diagrama esquemático e fasorial para R_s e X_s .

Fator de qualidade: $Q = \tan \phi = \frac{1}{D} = \frac{|X_s|}{R_s}$ (2.3.3)

Fator de dissipação: $D = \tan \delta = \frac{1}{Q} = \frac{|R_s|}{X_s}$ (2.3.4)

A magnitude de Q e o sinal de X_s determinam que parâmetro da componente vetorial é dominante.

X_s = positiva = indutiva.

X_s = negativa = capacitiva.

As fórmulas para os vários parâmetros são as seguintes:

$$Q = \tan \phi = \frac{|X_s|}{R_s}; \quad (2.3.5)$$

$$D = \frac{1}{Q}; \quad (2.3.6)$$

$$R_p = (1 + Q^2) \times R_s; \quad (2.3.7)$$

$$R_s \quad \text{ver Eq. (2.3.1)} \quad (2.3.8)$$

$$Z = \sqrt{R_s^2 + X_s^2}; \quad (2.3.9)$$

$$C_p = \frac{1}{\omega \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) |X_s|} \quad \text{se } X_s < 0 \quad (2.3.10)$$

$$L_p = \frac{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) |X_s|}{\omega}; \quad \text{se } X_s > 0 \quad (2.3.11)$$

$$C_s = \frac{1}{\omega |X_s|}; \quad \text{se } X_s < 0 \quad (2.3.12)$$

$$L_s = \frac{|X_s|}{\omega}; \quad \text{se } X_s > 0 \quad (2.3.13)$$

$$\text{Impedância: } Z = R + jX; \quad (2.3.14)$$

$$\text{Admitância: } Y = \frac{1}{Z}. \quad (2.3.15)$$

2.2 Constante Dielétrica Relativa de um Capacitor Plano de Placas Paralelas

Um capacitor plano é constituído por duas placas condutoras paralelas separadas por uma distância L , com espaço entre elas preenchido por um dielétrico. Se σ for a densidade superficial de carga nas placas, a diferença de potencial entre elas é

$$\Delta V = \frac{\sigma L}{\epsilon} \quad (2.2.1)$$

onde ϵ_0 foi substituído por ϵ devido à presença do dielétrico. Por outro lado, se A for a área das placas metálicas, deve-se ter em conta que a carga $Q = \sigma A$. Por isso, fazendo as substituições na Eq. (2.4.1), obtém-se a capacitância do sistema como

$$C = \epsilon \frac{A}{L}. \quad (2.2.2)$$

Isto sugere um meio prático para medir a constante dielétrica relativa de um material. Primeiro, mede-se a capacitância de um capacitor que não tem dielétrico entre as placas (isto é, o dielétrico é o próprio ar), o que dá $C_0 = \epsilon_0 A/L$. Depois, coloca-se entre as placas o material que se pretende estudar e mede-se a nova capacitância. Tem-se então,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r. \quad (2.2.3)$$

Por isso, o quociente entre as capacitâncias permite obter a constante dielétrica relativa do material colocado entre as placas.

Capítulo 3 – O Modelo SPPE

Será apresentado neste capítulo o Modelo SPPE (*standard photopyroelectric*) ou apenas Configuração Standard, idealizado por Mandelis e Zver [Mandelis e Zver, 1985] que consiste em um sistema fotopiroelétrico unidimensional constituído por quatro meios: um gás, em geral o ar (g), amostra (representada pela letra s), sensor piroelétrico (p), e um suporte localizado atrás do sensor (representado pela letra b).

A amostra de espessura L_s é irradiada por uma onda eletromagnética monocromática de comprimento de onda λ , cuja intensidade I_0 é modulada em frequência angular ω . A amostra possui coeficiente de absorção óptica $\beta_s(\lambda)$ e está em contato com o sensor piroelétrico de filme fino de espessura L_p .

O coeficiente de absorção óptica e o coeficiente piroelétrico do sensor são $\beta_p(\lambda)$ e p , respectivamente. O sistema amostra+sensor está apoiado sobre um suporte de espessura considerada muito grande em comparação às espessuras L_s e L_p .

A onda eletromagnética incidente ilumina a amostra uniformemente, ou seja, a absorção de luz pelo sistema amostra+sensor aumenta a temperatura do sensor piroelétrico de filme fino devido à conversão de energia não radiativa em calor. Este aumento de temperatura resulta em

uma diferença de potencial entre as superfícies metalizadas frontal e traseira do sensor devido ao efeito piroelétrico (ver representação esquemática na Fig. 3.1).

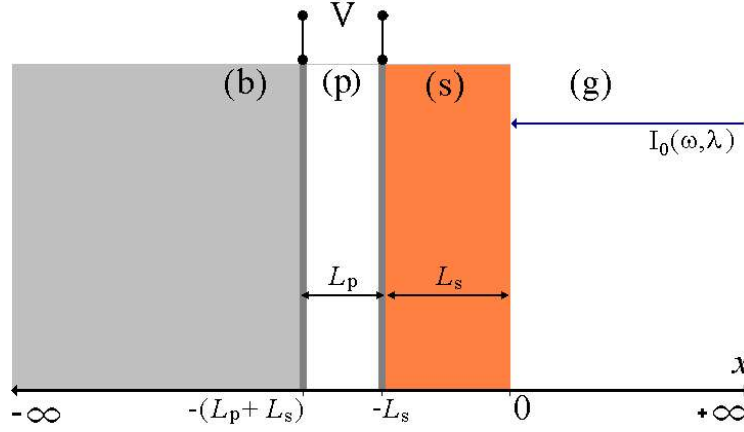


Fig. 3.1 – Representação esquemática do Modelo SPPE.

Os meios ar, amostra, sensor e suporte serão analisados individualmente. O comprimento de difusão térmica e a profundidade de absorção óptica dos meios são representados por μ_j e $\mu_{\beta j}$, respectivamente.

3.1 Análise para os Meios Materiais

3.1.1 Meio material: ar ($0 \leq x < +\infty$)

Para este meio (g) pertencente ao intervalo $0 \leq x < +\infty$, considera-se que nenhum calor interno é gerado, isto é, a fonte de calor é zero, $G(\omega, x) = 0$. A equação de difusão de calor para este meio será dada por:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_g - \sigma_g^2 T_g = 0, \quad (3.1.1)$$

e a sua solução por:

$$T_g = c_0 e^{\sigma_g x} + c_1 e^{-\sigma_g x}. \quad (3.1.2)$$

Considerando-se a condição de contorno da temperatura: $T(x \rightarrow +\infty) = 0$, $c_0 = 0$, e assim, a solução da equação de difusão com a condição de contorno da temperatura é:

$$T_g = c_1 e^{-\sigma_g x}, \quad (3.1.3)$$

Aplicando-se a Lei de Fourier a este caso afim de se obter a taxa de variação de fluxo de calor por unidade de área no meio material, tem-se a expressão:

$$q_g(x) = c_1 k_g \sigma_g e^{-\sigma_g x}. \quad (3.1.4)$$

3.1.2 Meio material: amostra ($-L_s \leq x \leq 0$)

Para o meio amostra limitado pelo intervalo ($-L_s \leq x \leq 0$), tem-se que o calor interno é produzido, ou seja, $G(\omega, x) \neq 0$. Portanto, aplicando-se adequadamente a equação de difusão de calor não homogênea, obtém-se a expressão:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_s - \sigma_s^2 T_s + \frac{1}{2k_s} I_0 \eta_s \beta_s e^{\beta_s x} = 0, \quad (3.1.5)$$

e a solução geral será

$$T_s = c_2 e^{\sigma_s x} + c_3 e^{-\sigma_s x} - \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{\beta_s x}. \quad (3.1.6)$$

Em seguida, aplica-se a Lei de Fourier para que seja obtido o fluxo $q_s(x)$ na amostra:

$$q_s(x) = -k_s \sigma_s \left[c_2 e^{\sigma_s x} - c_3 e^{-\sigma_s x} \right] + k_s \sigma_s \left[\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] \frac{\beta_s}{\sigma_s} e^{\beta_s x}. \quad (3.1.7)$$

3.1.3 Meio material: sensor [$-(L_p + L_s) \leq x \leq -L_s$]

Assim como foi considerado para o caso da amostra, o meio sensor também gera calor interno. Dessa maneira, a equação não homogênea para o sensor piroelétrico será:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_p - \sigma_p^2 T_p + \frac{I_0 \eta_p \beta_p}{2k_p} e^{\beta_p(x+L_s)} e^{-\beta_s L_s} = 0, \quad (3.1.8)$$

e a sua solução é

$$T_p = c_4 e^{\sigma_p x} + c_5 e^{-\sigma_p x} - \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{\beta_p x}. \quad (3.1.9)$$

A partir da Lei de Fourier, encontra-se a expressão para o fluxo $q_p(x)$ no sensor,

$$q_p(x) = -k_p \sigma_p (c_4 e^{\sigma_p x} - c_5 e^{-\sigma_p x}) + k_p \sigma_p \left[\frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] \frac{\beta_p}{\sigma_p} e^{\beta_p x}. \quad (3.1.10)$$

3.1.4 Meio material: suporte $[-\infty < x \leq -(L_p + L_s)]$

Para o meio material suporte limitado por $-\infty < x \leq -(L_p + L_s)$, nenhum calor interno é gerado, isto é, $G(\omega, x) = 0$. Portanto, a equação de difusão é:

$$\frac{d^2}{dx^2} T_b - \sigma_b^2 T_b = 0, \quad (3.1.11)$$

e a sua solução,

$$T_b = c_6 e^{\sigma_b x} + c_7 e^{-\sigma_b x}. \quad (3.1.12)$$

Usando-se a condição de contorno da temperatura no suporte, em que $T(x \rightarrow -\infty) = 0$.

Conseqüentemente, $c_7 = 0$, e a solução com a condição de contorno da temperatura será:

$$T_b = c_6 e^{\sigma_b x}. \quad (3.1.13)$$

A partir da Lei de Fourier, a expressão para o fluxo de calor $q_b(x)$ para o meio material suporte torna-se

$$q(x)_b = -c_6 k_b \sigma_b e^{\sigma_b x}. \quad (3.1.14)$$

3.2 Condições de contorno nas interfaces

As Eqs. (3.1.3), (3.1.4), (3.1.6), (3.1.7), (3.1.9), (3.1.10), (3.1.13) e (3.1.14) são acopladas devida à continuidade da temperatura e do fluxo de calor em cada uma das interfaces, ou seja:

temperatura: $T_i(\omega, \text{condições de contorno}) = T_j(\omega, \text{condições de contorno})$

continuidade de fluxo de calor: $q_i(\text{condições de contorno}) = q_f(\text{condições de contorno})$.

As três interfaces mostradas na Fig. 3.1 são:

1^a. interface: ar/amostra ($x = 0$);

2^a. interface: amostra/sensor ($x = -L_s$);

3^a. interface: sensor/suporte [$x = -(L_p + L_s)$].

A seguir, será visto em detalhes a aplicação dessas condições de contorno em todas as interfaces consideradas para a obtenção dos coeficientes.

3.2.1 Condições de contorno para a temperatura

1^a. interface [ar/amostra ($x = 0$)]:

Conforme a representação esquemática do modelo SPPE, mostrada na Fig. 3.1, em $x = 0$ localiza-se a primeira interface que é o limite entre os meios ar (g) e amostra (s). Nesta interface, obedecendo-se a continuidade da temperatura, a temperatura do ar é a mesma da amostra,

$$T_g(x = 0) = T_s(x = 0), \quad (3.2.1)$$

que corresponde a expressão:

$$c_1 - c_2 - c_3 = -\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)}. \quad (3.2.2)$$

2^a. interface [amostra/sensor ($x = -L_s$)]:

O limite entre sensor e amostra equivale à segunda interface que está localizada em $x = -L_s$, sendo que L_s é a espessura da amostra, assim mostrada na Fig. 3.1. Nesta interface a temperatura na amostra (T_s) é igual à do sensor (T_p),

$$T_s(x = -L_s) = T_p(x = -L_s), \quad (3.2.3)$$

que corresponde à expressão

$$\begin{aligned}
& c_2 e^{\sigma_s x(x=-L_s)} + c_3 e^{-\sigma_s x(x=-L_s)} - \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{\beta_s x(x=-L_s)} = \\
& = c_4 e^{\sigma_p x(x=-L_s)} + c_5 e^{-\sigma_p x(x=-L_s)} - \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-\beta_s L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{\beta_p [x(x=-L_s)+L_s]}.
\end{aligned} \tag{3.2.4}$$

Levando-se em conta que $x = -L_s$, a expressão torna-se:

$$c_2 e^{-\sigma_s L_s} + c_3 e^{\sigma_s L_s} - c_4 e^{-\sigma_p L_s} - c_5 e^{\sigma_p L_s} = \frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} e^{-\beta_s L_s} - \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-\beta_p L_s}. \tag{3.2.5}$$

3ª interface {sensor/suporte [$x = -(L_p + L_s)$]}:

Nesta interface o limite entre os meios sensor (p) e suporte (b), localizado em $x = -(L_p + L_s)$, representa a terceira interface (sendo que L_p é a espessura do sensor), onde a temperatura do sensor (T_p) é igual à temperatura do suporte (T_b),

$$T_p[x = -(L_p + L_s)] = T_b[x = -(L_p + L_s)], \tag{3.2.6}$$

que corresponde à expressão:

$$c_4 e^{\sigma_p x[x=-(L_p+L_s)]} + c_5 e^{-\sigma_p x[x=-(L_p+L_s)]} - \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-\beta_s L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{\beta_p (x[x=-(L_p+L_s)]+L_s)} = c_6 e^{\sigma_b x[x=-(L_p+L_s)]}.$$

Levando-se em conta que $x = -(L_p + L_s)$, a expressão torna-se:

$$c_4 e^{-\sigma_p (L_p+L_s)} + c_5 e^{\sigma_p (L_p+L_s)} - c_6 e^{-\sigma_b (L_p+L_s)} = \frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} e^{-\beta_p (L_p+L_s)}. \tag{3.2.7}$$

3.2.2 Condições de contorno para o fluxo de calor

Nesta subseção será seguido o mesmo procedimento de análise realizado no caso das condições de contorno para a temperatura, considerando-se agora a continuidade do fluxo de calor nas interfaces.

1ª interface [ar/amostra ($x = 0$)]:

Para a primeira interface ($x=0$), o fluxo de calor para o ar é igual ao da amostra,

$$q_g(x=0) = q_s(x=0), \quad (3.2.8)$$

que corresponde à expressão:

$$c_1 k_g \sigma_g e^{-\sigma_g x(x=0)} = -k_s \sigma_s \left[c_2 e^{\sigma_s x(x=0)} - c_3 e^{-\sigma_s x(x=0)} \right] + k_s \sigma_s \left[\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] \frac{\beta_s}{\sigma_s} e^{\beta_s x(x=0)},$$

onde $x = 0$, sendo reescrita como:

$$c_1 + \frac{k_s \sigma_s}{k_g \sigma_g} c_2 - \frac{k_s \sigma_s}{k_g \sigma_g} c_3 = \frac{k_s \sigma_s}{k_g \sigma_g} \left(\frac{\beta_s}{\sigma_s} \right) \left[\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right]. \quad (3.2.9)$$

2ª interface [amostra/sensor ($x = -L_s$):

Nesta interface, localizada em $x = -L_s$, a continuidade de fluxo de calor na amostra (q_s) é igual a do sensor (q_p),

$$q_s(x = -L_s) = q_p(x = -L_s), \quad (3.2.10)$$

que corresponde, para $x = -L_s$, a expressão em termos dos coeficientes c_2 , c_3 , c_4 e c_5 ,

$$\begin{aligned} c_2 e^{-\sigma_s L_s} - c_3 e^{\sigma_s L_s} - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} c_4 e^{-\sigma_p L_s} + \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} c_5 e^{\sigma_p L_s} = \\ = \left(\frac{\beta_s}{\sigma_s} \right) \left[\frac{I_0 \eta_s \beta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right] e^{-\beta_s L_s} - \frac{k_p \sigma_p}{k_s \sigma_s} \left(\frac{\beta_p}{\sigma_p} \right) \left[\frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] e^{-\beta_p L_s}. \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

3ª interface {sensor/suporte [$x = -(L_p + L_s)$]}:

O fluxo de calor no sensor é igual ao fluxo de calor no suporte, para a terceira interface,

$$q_p[x = -(L_p + L_s)] = q_b[x = -(L_p + L_s)], \quad (3.2.12)$$

que corresponde à expressão quando $x = -(L_p + L_s)$, como:

$$\begin{aligned} -k_p \sigma_p c_4 e^{-\sigma_p (L_p + L_s)} + k_p \sigma_p c_5 e^{\sigma_p (L_p + L_s)} + k_p \sigma_p \left[\frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p) L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] \frac{\beta_p}{\sigma_p} e^{-\beta_p (L_p + L_s)} = \\ = -c_6 k_b \sigma_b e^{-\sigma_b (L_p + L_s)}, \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

sendo reescrita em termos dos coeficientes c_4 , c_5 e c_6 ,

$$c_4 e^{-\sigma_p(L_p+L_s)} - c_5 e^{\sigma_p(L_p+L_s)} - \frac{k_b \sigma_b}{k_p \sigma_p} c_6 e^{-\sigma_b(L_p+L_s)} = \frac{k_p \sigma_p \left(\frac{\beta_p}{\sigma_p} \right)}{k_p \sigma_p \left(\frac{\beta_p}{\sigma_p} \right)} \left[\frac{I_0 \eta_p \beta_p e^{-(\beta_s - \beta_p)L_s}}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right] e^{-\beta_p(L_p+L_s)}. \quad (3.2.14)$$

As Eqs. (3.2.2), (3.2.5), (3.2.7), (3.2.9), (3.2.11) e (3.2.14) obtidas a partir das condições de contorno de temperatura e continuidade de fluxo serão úteis para a obtenção das expressões de amplitude e fase da voltagem piroelétrica, que serão vistas a seguir.

3.3 As expressões para a amplitude e fase da voltagem piroelétrica

Tomando-se como definição as expressões:

$$b_{mn} \equiv \frac{k_m a_m}{k_n a_n}; \quad (3.3.1)$$

$$r_j \equiv \frac{\beta_j}{\sigma_j}; \quad (3.3.2)$$

$$X \equiv \exp(\sigma_s L_s); \quad (3.3.3)$$

$$Y \equiv \exp(\sigma_p L_s); \quad (3.3.4)$$

$$Z \equiv \exp[\sigma_p (L_s + L_p)]; \quad (3.3.5)$$

$$W \equiv \exp[\sigma_b (L_s + L_p)]; \quad (3.3.6)$$

$$E \equiv \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2 k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)}; \quad (3.3.7)$$

$$F \equiv \frac{I_0 \beta_p \eta_p \exp[-(\beta_s - \beta_p)L_s]}{2 k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)}. \quad (3.3.8)$$

E substituindo-as nas Eqs. (3.2.2), (3.2.5), (3.2.7), (3.2.9), (3.2.11) e (3.2.14), obtém-se:

$$c_1 - c_2 - c_3 = -E; \quad (3.3.9)$$

$$c_1 + b_{s,g} c_2 - b_{s,g} c_3 = b_{s,g} r_s E; \quad (3.3.10)$$

$$c_2 X^{-1} + c_3 X - c_4 Y^{-1} - c_5 Y = E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s}; \quad (3.3.11)$$

$$c_2 X^{-1} - c_3 X - b_{p,s} c_4 Y^{-1} + b_{p,s} c_5 Y = r_s E e^{-\beta_s L_s} - b_{p,s} r_p F e^{-\beta_p L_s}; \quad (3.3.12)$$

$$c_4 Z^{-1} + c_5 Z - c_6 W^{-1} = F e^{-\beta_p(L_p+L_s)}; \quad (3.3.13)$$

$$c_4 Z^{-1} - c_5 Z - b_{b,p} c_6 W^{-1} = r_p F e^{-\beta_p(L_p+L_s)}. \quad (3.3.14)$$

Pode-se montar o sistema

$$\begin{pmatrix} c_1 - c_2 - c_3 \\ c_1 + b_{s,g} c_2 - b_{s,g} c_3 \\ c_2 X^{-1} + c_3 X - c_4 Y^{-1} - c_5 Y \\ c_2 X^{-1} - c_3 X - b_{p,s} c_4 Y^{-1} + b_{p,s} c_5 Y \\ c_4 Z^{-1} + c_5 Z - c_6 W^{-1} \\ c_4 Z^{-1} - c_5 Z - b_{b,p} c_6 W^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E \\ b_{s,g} r_s E \\ E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s} \\ r_s E e^{-\beta_s L_s} - b_{p,s} r_p F e^{-\beta_p L_s} \\ F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \\ r_p F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \end{pmatrix},$$

em que o termo do lado esquerdo é reescrito em forma de matriz,

$$\begin{pmatrix} c_1 & -c_2 & -c_3 & 0 & 0 & 0 \\ c_1 & b_{s,g} c_2 & -b_{s,g} c_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X^{-1} c_2 & X c_3 & -Y^{-1} c_4 & -Y c_5 & 0 \\ 0 & X^{-1} c_2 & -X c_3 & -b_{p,s} Y^{-1} c_4 & b_{p,s} Y c_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} c_4 & Z c_5 & -W^{-1} c_6 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} c_4 & -Z c_5 & -b_{b,p} W^{-1} c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E \\ b_{s,g} r_s E \\ E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s} \\ r_s E e^{-\beta_s L_s} - b_{p,s} r_p F e^{-\beta_p L_s} \\ F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \\ r_p F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \end{pmatrix},$$

de maneira que:

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & b_{s,g} & -b_{s,g} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X^{-1} & X & -Y^{-1} & -Y & 0 \\ 0 & X^{-1} & -X & -b_{p,s} Y^{-1} & b_{p,s} Y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & Z & -W^{-1} \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & -Z & -b_{b,p} W^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E \\ b_{s,g} r_s E \\ E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s} \\ r_s E e^{-\beta_s L_s} - b_{p,s} r_p F e^{-\beta_p L_s} \\ F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \\ r_p F e^{-\beta_p(L_p+L_s)} \end{pmatrix},$$

ou $\mathbf{M} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{D}$, onde:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & b_{s,g} & -b_{s,g} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X^{-1} & X & -Y^{-1} & -Y & 0 \\ 0 & X^{-1} & -X & -b_{p,s} Y^{-1} & b_{p,s} Y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & Z & -W^{-1} \\ 0 & 0 & 0 & Z^{-1} & -Z & -b_{b,p} W^{-1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} -E \\ b_{s,g} r_s E \\ E e^{-\beta_s L_s} - F e^{-\beta_p L_s} \\ r_s E e^{-\beta_s L_s} - b_{p,s} r_p F e^{-\beta_p L_s} \\ F e^{-\beta_p (L_p + L_s)} \\ r_p F e^{-\beta_p (L_p + L_s)} \end{pmatrix},$$

e a solução da equação da matriz é $\mathbf{C} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{D}$, com

$$(M^{-1})_{ij} = \frac{(\text{adj } M)_{ij}}{(\det M)}.$$

onde $\text{adj}M$ é a matriz dos cofatores de M .

Ao fazer-se a substituição da Eq. (3.3.8) na Eq. (3.1.9), então, a solução da equação da temperatura no sensor será reescrita como:

$$T_p = c_4 e^{\sigma_p x} + c_5 e^{-\sigma_p x} - F e^{\beta_p x}. \quad (3.3.15)$$

Substituindo-se a Eq. (3.3.15) na equação de temperatura média do sensor piroelétrico de filme fino, Eq. (1.3.9), e lembrando que a espessura do sensor L_p é de $-(L_p + L_s)$ à $-L_s$, então, a equação de temperatura média torna-se:

$$T_m = \frac{1}{L_p} \int_{-(L_p + L_s)}^{-L_s} (c_4 e^{\sigma_p x} + c_5 e^{-\sigma_p x} - F e^{\beta_p x}) dx, \quad (3.3.16)$$

que tem a mesma forma de

$$T_m = \frac{1}{L_p} \left[\left(\frac{1}{\sigma_p} \right) c_4 \int_{-(L_p + L_s)}^{-L_s} e^{\sigma_p x} (\sigma_p dx) \right] + \frac{1}{L_p} \left[\left(-\frac{1}{\sigma_p} \right) c_5 \int_{-(L_p + L_s)}^{-L_s} e^{-\sigma_p x} (-\sigma_p dx) \right] + \frac{1}{L_p} F \left(\frac{1}{\beta_p} \right) \int_{-(L_p + L_s)}^{-L_s} e^{\beta_p x} (\beta_p dx). \quad (3.3.17)$$

O resultado da integral é

$$T_m = \frac{1}{L_p} \left[\left(\frac{1}{\sigma_p} \right) c_4 (e^{\sigma_p x})_{x_i=-(L_p + L_s)}^{x=-L_s} \right] + \frac{1}{L_p} \left[\left(-\frac{1}{\sigma_p} \right) c_5 (e^{-\sigma_p x})_{x_i=-(L_p + L_s)}^{x=-L_s} \right] - \frac{1}{L_p} F \left(\frac{1}{\beta_p} \right) (e^{\beta_p x})_{x_i=-(L_p + L_s)}^{x=-L_s},$$

e fazendo-se a substituição dos limites, tem-se:

$$T_m = \frac{1}{L_p} \left[\left(\frac{1}{\sigma_p} \right) c_4 \left(e^{-\sigma_p L_s} - e^{-\sigma_p (L_p + L_s)} \right) \right] + \frac{1}{L_p} \left[\left(-\frac{1}{\sigma_p} \right) c_5 \left(e^{\sigma_p L_s} - e^{\sigma_p (L_p + L_s)} \right) \right] +$$

$$-\frac{1}{L_p} F \left(\frac{1}{\beta_p} \right) \left(e^{-\beta_p L_s} - e^{-\beta_p (L_p + L_s)} \right), \quad (3.3.18)$$

e rearrumando-se os termos, o resultado da expressão torna-se:

$$T_m = \frac{1}{L_p} \left(\frac{1}{\sigma_p} \right) \left[c_4 e^{-\sigma_p L_s} (1 - e^{-\sigma_p L_p}) + c_5 e^{\sigma_p L_s} (e^{\sigma_p L_p} - 1) \right] - \frac{1}{L_p} \left(\frac{F}{\beta_p} \right) e^{-\beta_p L_s} (1 - e^{-\beta_p L_p}). \quad (3.3.19)$$

Substituindo-se a Eq. (3.3.4) na Eq. (3.3.19), obtém-se a expressão para T_m :

$$T_m = \frac{1}{L_p} \left(\frac{1}{\sigma_p} \right) \left[c_4 Y^{-1} (1 - e^{-\sigma_p L_p}) + c_5 Y (e^{\sigma_p L_p} - 1) \right] - \frac{1}{L_p} \left(\frac{F}{\beta_p} \right) e^{-\beta_p L_s} (1 - e^{-\beta_p L_p}). \quad (3.3.20)$$

Agora é possível calcular-se os valores para os coeficientes c_4 e c_5 , sendo que

$$c_4 = \frac{1}{\det M} \sum_{i=1}^6 (adj M)_{i,4} (D)_i, \quad (3.3.21)$$

onde

$$\sum_{i=1}^6 (adj M)_{i,4} (D)_i = -E e^{-L_s \beta_s} X + e^{-L_s \beta_p} F X + \frac{e^{-L_s \beta_p} F b_{ps}^2 r_p}{Y} +$$

$$+ \frac{E b_{sg} r_s}{X} + b_{ps} \left[e^{-(L_p + L_s) \beta_p} F Y - \frac{(E e^{-L_s \beta_s} r_s)}{Y} \right], \quad (3.3.22)$$

e

$$c_5 = \frac{1}{\det M} \sum_{i=1}^6 (adj M)_{i,5} (D)_i, \quad (3.3.23)$$

onde

$$\sum_{i=1}^6 (adj M)_{i,5} (D)_i = e^{-(L_p + L_s) \beta_p} F Z - \frac{e^{-(L_p + L_s) \beta_p} F r_p}{W} + \frac{E e^{-L_s \beta_s} r_s - e^{-L_s \beta_p} F b_{ps} r_p}{Z}, \quad (3.3.24)$$

e obtém-se como resultado dos coeficientes as expressões:

$$c_4 = \frac{WXYZ \left\{ -E e^{-L_s \beta_s} X + e^{-L_s \beta_p} F X + \frac{e^{-L_s \beta_p} F b_{ps}^2 r_p}{Y} + \frac{E b_{sg} r_s}{X} + b_{ps} \left[e^{(-L_p - L_s) \beta_p} F Y - \frac{E e^{-L_s \beta_s} r_s}{Y} \right] \right\}}{\left((Y^2 + Z^2) [1 + X^2 + (-1 + X^2) b_{sg}] - (Y^2 - Z^2) b_{ps} [-1 + X^2 + (1 + X^2) b_{sg}] + \right. \\ \left. + b_{bp} \{ (-Y^2 + Z^2) [1 + X^2 + (-1 + X^2) b_{sg}] + (Y^2 + Z^2) b_{ps} [-1 + X^2 + (1 + X^2) b_{sg}] \} \right)},$$

$$c_5 = \frac{WXYZ \left[e^{(-L_p + L_s) \beta_p} F Z - \frac{e^{(-L_p - L_s) \beta_p} F r_p}{W} + \frac{E e^{-L_s \beta_s} r_s - e^{-L_s \beta_p} F b_{ps} r_p}{Z} \right]}{\left((Y^2 + Z^2) [1 + X^2 + (-1 + X^2) b_{sg}] - (Y^2 - Z^2) b_{ps} [-1 + X^2 + (1 + X^2) b_{sg}] + \right. \\ \left. + b_{bp} \{ (-Y^2 + Z^2) [1 + X^2 + (-1 + X^2) b_{sg}] + (Y^2 + Z^2) b_{ps} [-1 + X^2 + (1 + X^2) b_{sg}] \} \right)}.$$

Em seguida, substitui-se c_4 e c_5 na Eq. (3.3.20), resultando na expressão:

$$T_m = \left(\frac{I_0}{2 \sigma_p L_p} \right) \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right) \left(\left[e^{(\sigma_p L_p)} - 1 \right] (b_{b,p} + 1) - [1 - e^{(-\sigma_p L_p)}] (b_{b,p} - 1) \right) \left\{ 2(b_{s,g} r_s + 1) - \left[(r_s + 1)(b_{s,g} + 1) e^{(\sigma_s L_s)} + (r_s - 1)(b_{s,g} - 1) e^{(-\sigma_s L_s)} \right] e^{(-\beta_s L_s)} \right\} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\beta_p \eta_p e^{(-\beta_s L_s)}}{k_p (\beta_p^2 - \sigma_p^2)} \right) \left[\left\{ \left[e^{(\sigma_p L_p)} - 1 \right] (b_{b,p} + 1) - [1 - e^{(-\sigma_p L_p)}] (b_{b,p} - 1) \right\} (b_{p,s} r_p + 1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left\{ \left[e^{(\sigma_p L_p)} - 1 \right] (b_{p,s} + 1) + [1 - e^{(-\sigma_p L_p)}] (b_{p,s} - 1) \right\} (b_{b,p} - r_p) e^{(-\beta_p L_p)} \right\} - r_p^{-1} \left\{ (b_{b,p} + 1)(b_{p,s} + 1) e^{(\sigma_p L_p)} + (b_{b,p} - 1)(b_{p,s} - 1) e^{(-\sigma_p L_p)} \right\} [1 - e^{-\beta_p L_p}] (b_{s,g} + 1) e^{(\sigma_s L_s)} + \right. \\ \left. + \left[\left\{ \left[e^{(\sigma_p L_p)} - 1 \right] (b_{b,p} + 1) - [1 - e^{(-\sigma_p L_p)}] (b_{b,p} - 1) \right\} (b_{p,s} r_p - 1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left\{ \left[e^{(\sigma_p L_p)} - 1 \right] (b_{p,s} - 1) + [1 - e^{(-\sigma_p L_p)}] (b_{p,s} + 1) \right\} (b_{b,p} - r_p) e^{(-\beta_p L_p)} \right\} - r_p^{-1} \left\{ (b_{b,p} + 1)(b_{p,s} - 1) e^{(\sigma_p L_p)} + (b_{b,p} - 1)(b_{p,s} + 1) e^{(-\sigma_p L_p)} \right\} [1 - e^{(-\beta_p L_p)}] (b_{s,g} - 1) e^{(-\sigma_s L_s)} \right] \right] \\ \left((b_{s,g} + 1) \left[(b_{b,p} + 1)(b_{p,s} + 1) e^{(\sigma_p L_p)} + (b_{b,p} - 1)(b_{p,s} - 1) e^{(-\sigma_p L_p)} \right] e^{(\sigma_s L_s)} + (b_{s,g} - 1) \left[(b_{b,p} + 1)(b_{p,s} - 1) e^{(\sigma_p L_p)} + (b_{b,p} - 1)(b_{p,s} + 1) e^{(-\sigma_p L_p)} \right] e^{(-\sigma_s L_s)} \right) \right] \quad (3.3.25)$$

Se a equação de T_m , Eq. (3.3.25), for substituída na equação de voltagem do sensor, Eq.

(1.3.11),

$$V(\omega) = p \frac{L_p}{k \varepsilon_0} T_m \exp(j \omega t), \quad (3.3.26)$$

obtem-se o resultado da expressão para a voltagem fotopiroelétrica complexa como uma função

da frequência de modulação da radiação óptica incidente, das propriedades térmicas e dos parâmetros geométricos do sistema amostra-sensor piroelétrico. A quantidade complexa pode ser convenientemente desenvolvida se escrita as suas componentes em notação de coordenadas polares. Assim, introduz-se os fatores de amplitude e fase:

$$V(\omega) = |V(\omega)| \exp\{i[\omega t - \Phi(\omega)]\}. \quad (3.3.27)$$

As definições de coordenadas polares tornaram o caso geral da equação como:

(i) Amplitude da voltagem fotopiroelétrica

$$|V(\omega)| = \frac{p|M(\omega)|}{\sqrt{2}k\varepsilon_0 a_p |S_4(\omega)|}. \quad (3.3.28)$$

(ii) Fase

$$\Phi(\omega) = \frac{\pi}{4} + \psi_4(\omega) - q(\omega), \quad (3.3.29)$$

onde,

$$M(\omega) \equiv |M(\omega)| e^{iq(\omega)}. \quad (3.3.30)$$

$$M(\omega) = \left(\frac{\beta_s |S_1|}{2k_s |Z_1|} \right) \exp[i(\psi_1 - \phi_1)] + \left(\frac{\beta_p |S_5| \exp(-\beta_s L_s)}{2k_p |Z_7|} \right) \exp[i(\psi_5 - \phi_7)]. \quad (3.3.31)$$

e

$$S_j(\omega) \equiv |S_j(\omega)| \exp[i\psi_j(\omega)], \quad j = 1, 2, \dots, 5;$$

com

$$S_1(\omega) = 2|Z_{14}| |R_1| \exp[i(\phi_{14} + \theta_1)]; \quad (3.3.32)$$

$$S_1(\omega) = |R_1| |R_2| e^{-\beta_s L_s} \exp[i(\theta_1 + \theta_2)]; \quad (3.3.33)$$

$$S_2(\omega) = (b_{sg} + 1) \left\{ |R_1| |Z_8| \exp[i(\phi_8 + \theta_1)] + |R_3| |Z_9| e^{-\beta_p L_p} \exp[i(\phi_9 + \theta_3)] + \right. \\ \left. - \left(\frac{\sqrt{2}a_p}{\beta_p} \right) |R_4| [1 - \exp(-\beta_p L_p)] \exp\left[i\left(\theta_4 + \frac{\pi}{4}\right)\right] \right\}; \quad (3.3.34)$$

$$S_3(\omega) = (b_{sg} - 1) \left\{ \left| R_1 \right| |Z_{13}| \exp[i(\phi_{13} + \theta_1)] + |R_5| |Z_9| e^{-\beta_p L_p} \exp[i(\phi_9 + \theta_5)] + \right. \\ \left. - \left(\frac{\sqrt{2} a_p}{\beta_p} \right) |R_6| [1 - \exp(-\beta_p L_p)] \exp \left[i \left(\theta_6 + \frac{\pi}{4} \right) \right] \right\}; \quad (3.3.35)$$

$$S_4(\omega) = (b_{sg} + 1) |R_4| \exp(i\theta_4) + (b_{sg} - 1) |R_6| \exp(i\theta_6); \quad (3.3.36)$$

$$S_5(\omega) = |S_2| |Z_5| \exp[i(\psi_2 + \phi_5)] + |S_3| |Z_{11}| \exp[i(\psi_3 + \phi_{11})]. \quad (3.3.37)$$

As quantidades complexas R_j , cujas amplitudes e fases aparecem nas Eqs. (3.3.32-37), são definidas por:

$$R_j(\omega) \equiv |R_j(\omega)| \exp[i\theta_j(\omega)], \quad j = 1, 2, \dots, 6;$$

com

$$R_1(\omega) = (b_{bp} + 1) Z_2 - (b_{bp} - 1) Z_3; \quad (3.3.38)$$

$$R_2(\omega) = (b_{sg} + 1) Z_4 Z_5 - (b_{sg} - 1) Z_6 Z_{11}; \quad (3.3.39)$$

$$R_3(\omega) = (b_{ps} + 1) Z_2 + (b_{ps} - 1) Z_3; \quad (3.3.40)$$

$$R_4(\omega) = (b_{bp} + 1)(b_{ps} + 1) Z_{10} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} - 1) Z_{12}; \quad (3.3.41)$$

$$R_5(\omega) = (b_{ps} - 1) Z_2 + (b_{ps} + 1) Z_3; \quad (3.3.42)$$

$$R_6(\omega) = (b_{pb} + 1)(b_{ps} - 1) Z_{10} + (b_{bp} - 1)(b_{ps} + 1) Z_{12}. \quad (3.3.43)$$

As quantidades complexas Z_j , cujas amplitudes e fases aparecem nas Eqs. (3.3.32-43), são definidas por:

$$Z_j(\omega) \equiv |Z_j(\omega)| \exp[i\phi_j(\omega)], \quad j = 1, 2, \dots, 14$$

com

$$Z_1(\omega) = \beta_s^2 - \sigma_s^2; \quad (3.3.44)$$

$$Z_2(\omega) = \exp(\sigma_p L_p) - 1; \quad (3.3.45)$$

$$Z_3(\omega) = 1 - \exp(-\sigma_p L_p); \quad (3.3.46)$$

$$Z_4(\omega) = r_s + 1; \quad (3.3.47)$$

$$Z_5(\omega) = \exp(\sigma_s L_s); \quad (3.3.48)$$

$$Z_6(\omega) = r_s - 1; \quad (3.3.49)$$

$$Z_7(\omega) = \beta_p^2 - \sigma_p^2; \quad (3.3.50)$$

$$Z_8(\omega) = b_{ps} r_p + 1; \quad (3.3.51)$$

$$Z_9(\omega) = b_{bp} - r_p; \quad (3.3.52)$$

$$Z_{10}(\omega) = \exp(\sigma_p L_p); \quad (3.3.53)$$

$$Z_{11}(\omega) = \exp(-\sigma_s L_s); \quad (3.3.54)$$

$$Z_{12}(\omega) = \exp(-\sigma_p L_p); \quad (3.3.55)$$

$$Z_{13}(\omega) = b_{ps} r_p - 1; \quad (3.3.56)$$

$$Z_{14}(\omega) = b_{sg} r_s + 1. \quad (3.3.57)$$

3.4 Casos Especiais

A Eq. (3.3.27) demonstra explicitamente que a largura média do sinal fotopiroelétrico é uma função de ambos os parâmetros ópticos e térmicos de uma amostra a ser investigada. A complicada dependência do sinal aos parâmetros da amostra relatada, porém, submete na Eq. (3.3.25) alguma idéia física muito difícil no caso geral. Entretanto, consideram-se vários casos especiais nesta seção, de acordo com a opacidade ou transparência óptica da amostra e a atenuação da onda térmica no meio.

Especificamente, todos os casos desenvolvidos a seguir foram classificados de acordo com as magnitudes relativas de três comprimentos característicos na amostra e sensor piroelétrico.

(i) espessura L_s ou L_p ;

(ii) comprimento de absorção óptica $\mu_{\beta s}$ ou $\mu_{\beta p}$, definido como

$$\mu_{\beta_j} \equiv \beta_j^{-1}, \quad (3.4.1)$$

(iii) comprimento de difusão térmica μ_s ou μ_p , definido da Eq. (1.2.34):

$$\mu_j \equiv a_j^{-1} = \left(\frac{2\alpha_j}{\omega} \right)^{1/2}. \quad (3.4.2)$$

Para os casos especiais considerados a seguir, o sensor piroelétrico foi assumido ter um alto coeficiente de absorção óptica para todos os comprimentos de luz de interesse [Blevin e Geist, 1974]. Deve ser mencionado que a opacidade do sensor corresponde à saturação fotopiroelétrica com respeito ao sensor piroelétrico. Para os casos especiais do sinal piroelétrico a ser discutido, o fator de dependência temporal $\exp(i\omega t)$ na Eq. (3.3.26) foi omitido, já que não afeta a amplitude ou o atraso de fase do envolvimento complexo do sinal. Nas próximas sessões, serão analisados os casos para o sensor opticamente opaco (ou apenas sensor opaco, em relação às propriedades ópticas); termicamente grosso (ou sensor grosso, em relação às propriedades térmicas); e termicamente fino (ou sensor fino).

3.4.1 Caso A. Sensor opticamente opaco e termicamente grosso

Este caso é comum ocorrer experimentalmente em altas frequências de modulação ω e/ou em sensores termicamente grossos, nos limites $\mu_{\beta p} \ll L_p$, $\mu_p < L_p$, e $\mu_{\beta p} < \mu_p$. Na Eq. (3.3.25), fazem-se as devidas aproximações em que $\exp(-\beta_p L_p) \cong 0$, $\exp(-\sigma_p L_p) \cong 0$ e $|r_p| > 1$. Então, a equação de voltagem do sensor, Eq. (3.3.26) será:

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{\frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \left\{ 2(b_{sg} r_s + 1) + \left[\begin{aligned} &(r_s + 1)(b_{sg} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + \\ &+ (r_s - 1)(b_{sg} - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \end{aligned} \right] \exp(-\beta_s L_s) \right\} + \left(\frac{\eta_p \exp(-\beta_s L_s)}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ \begin{aligned} &(b_{sg} + 1)(b_{ps} r_p + 1) \exp(\sigma_s L_s) + \\ &+ (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \end{aligned} \right\} \right]}{\left[(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) \right]} \right]. \quad (3.4.3)$$

A seguir, aplica-se a Eq. (3.4.3) para as situações de amostra opticamente opaca (amostra opaca), e opticamente transparente (amostra transparente).

3.4.1.1 Caso A.1. Amostra opticamente opaca ($\mu_{\beta_s} \ll L_s$)

Uma amostra é considerada opaca quando $\mu_{\beta_s} \ll L_s$. Assim, faz-se a aproximação para a Eq. (3.4.3) em que $\exp(-\beta_s L_s) \cong 0$,

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{\frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \{ 2(b_{sg} r_s + 1) \} \right]}{\left[(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) \right]}. \quad (3.4.4)$$

Nesta situação pode acontecer da amostra ser termicamente fina quando

$$\mu_s \gg L_s; \mu_s \gg \mu_{\beta_s},$$

e amostra termicamente grossa quando

$$\mu_s < L_s; \mu_s > \mu_{\beta_s},$$

ou termicamente muito grossa quando

$$(\mu_s \ll L_s; \mu_s < \mu_{\beta_s}).$$

3.4.1.1.1 Caso A.1(a): Amostra termicamente fina ($\mu_s \gg L_s; \mu_s \gg \mu_{\beta_s}$)

Como ($\mu_s \gg L_s; \mu_s \gg \mu_{\beta_s}$), então, na Eq. (3.4.4) é feita a aproximação para o termo

exponencial $\exp(\pm \sigma_s L_s) \cong 1$ e $|r_s| \gg 1$. O resultado fica

$$V(\omega) = A \left[\frac{\eta_s}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_g \sigma_g)} \right], \quad (3.4.5)$$

e substituindo-se as Eqs. (1.2.33), (1.2.34), (3.3.1) e (3.4.2) na Eq. (3.4.5), obtém-se

$$V(\omega) = A \left[\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{gp}) \omega_0} \right] \exp(-j\pi/2), \quad (3.4.6)$$

onde

$$A \equiv \frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0}. \quad (3.4.7)$$

As Eqs. (3.4.5)-(3.4.7) mostram que a voltagem fotopiroelétrica é independente de β_s . Este comportamento pode ser chamado de *saturação fotopiroelétrica*. O sinal depende das propriedades térmicas de ambos gás e piroelétrico, e ele varia com a frequência do modulador óptico em ω^{-1} . Sua fase atrasa de 90° em relação ao dispositivo de modulação de luz.

3.4.1.1.2 Caso A.1(b): Amostra termicamente grossa ($\mu_s < L_s$; $\mu_s > \mu_{\beta_s}$)

Considerando uma amostra do tipo grossa, isto é, ($\mu_s < L_s$; $\mu_s > \mu_{\beta_s}$), a aproximação é feita para a Eq. (3.3.25) no termo $\exp(-\sigma_s L_s) = 0$ e $|r_s| > 1$.

Assumindo que $|r_s| > b_{gs}$, uma razoável aproximação para $g = \text{gás}$ (por exemplo, o ar), a Eq. (3.4.4) reduz-se a

$$V(\omega) = A \left[\frac{\eta_s \exp(-\sigma_s L_s)}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)} \right], \quad (3.4.8)$$

e aplicando-se as Eqs. (1.2.33), (1.2.34), (3.3.1) e (3.4.2) na Eq. (3.4.8), obtém-se a expressão que pode ser reescrita como:

$$V(\omega) = A \left[\frac{\eta_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega} \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \exp \left\{ -j \left[\frac{\pi}{2} + \left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \right\}. \quad (3.4.9)$$

Neste limite o sinal fotopiroelétrico está saturado com respeito a β_s assim como no caso anterior. A amplitude de voltagem $[V(\omega)]$, entretanto, é extremamente pequena e decresce mais rapidamente que ω^{-1} , enquanto que o atraso de fase da voltagem aumenta com a raiz quadrada de ω_0 . As propriedades térmicas do gás em contato agora é substituída por aquela da amostra. As Eqs. (3.4.8,9) indicam que neste limite, o sinal fotopiroelétrico pode ser usado, em princípio, para determinar a espessura L_s da amostra, se sua difusividade térmica α_s for conhecida, ou vice-versa. Porém, algumas dificuldades práticas podem aparecer devido à magnitude muito pequena do sinal.

3.4.1.1.3 Caso A.1(c): Amostra termicamente muito grossa ($\mu_s \ll L_s$; $\mu_s < \mu_{\beta_s}$)

Este é o caso em que μ_s é menor que μ_{β_s} e muito menor que L_s . Porém, quando se faz a aproximação $\exp(-\sigma_s L_s) \cong 0$ e $|r_s| < 1$ na Eq. (3.4.4), duas possibilidades podem ocorrer:

(i) $|r_s| < b_{gs} < 1$, então

$$V(\omega, \beta_s) = -A \left[\frac{\eta_s \beta_s b_{sg} \exp(-\sigma_s L_s)}{\sigma_p \sigma_s (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)} \right], \quad (3.4.10)$$

e aplicando-se as Eqs. (1.2.33), (1.2.34), (3.3.1) e (3.4.2) na Eq. (3.4.10), obtém-se:

$$V(\omega, \beta_s) = A \beta_s \left[\frac{\eta_s b_{sg} \alpha_s \sqrt{\alpha_p}}{k_p (1 + b_{sp}) \omega^{3/2}} \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \exp \left\{ -j \left[\left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s - \frac{\pi}{4} \right] \right\}. \quad (3.4.11)$$

Este caso pode ser chamado de espectroscopia de transmissão térmica. É do interesse da espectroscopia, como a voltagem fotopiroelétrica está fora da saturação e é proporcional a β_s . Opticamente, a amostra é opaca; entretanto, assim que $\mu_s < \mu_{\beta_s}$, o final da exponencial da onda térmica gerada dentro de μ_s na amostra é comunicado para o sensor transdutor piroelétrico, e assim produzindo um sinal linear em β_s e de pequena magnitude. Neste limite, a amostra é opticamente opaca, mas, não piroeletricamente opaca (ou não piroeletricamente muito grossa).

Portanto, a técnica pode ser usada neste limite como uma espectroscopia, conduzindo a informação do sinal similares aos espectros de absorção. A outra possibilidade a ser considerada é

(ii) $b_{sg} < |r_s| < 1$, então a Eq. (3.4.4) torna-se

$$V(\omega, \beta_s) = -A \left[\frac{\eta_s \beta_s^2 \exp(-\sigma_s L_s)}{\sigma_p \sigma_s^2 (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)} \right], \quad (3.4.12)$$

e aplicando-se as Eqs. (1.2.33), (1.2.34), (3.3.1) e (3.4.2) na Eq. (3.4.12), obtém-se a expressão que pode ser reescrita como:

$$V(\omega, \beta_s) = A \beta_s^2 \left[\frac{\eta_s \alpha_s \alpha_p}{k_p (1 + b_{sp}) \omega^2} \right] \exp \left[- \left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right] \exp \left[- j \left(\frac{\omega}{2 \alpha_s} \right)^{1/2} L_s \right]. \quad (3.4.13)$$

Este caso não é útil experimentalmente como aquele citado antes em (i). As Eqs. (3.4.12,13) predizem uma não linearidade espectral, isto é, $V(\omega, \beta_s) \propto \beta_s^2$. Esta dependência tenderia a distorcer a informação espectral da amostra; entretanto, é considerada como desnecessária.

3.4.1.2 Caso A.2. Amostra opticamente transparente ($\mu_{\beta_s} > L_s$)

Uma amostra é considerada transparente quando ($\mu_{\beta_s} > L_s$). Logo, na Eq. (3.4.3), faz-se a aproximação $\exp(-\beta_s L_s) \cong 1 - \beta_s L_s$, então,

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \left\{ \begin{aligned} &2(b_{sg} r_s + 1) + \\ &- \left[(r_s + 1)(b_{sg} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + \right. \\ &\left. + (r_s - 1)(b_{sg} - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \right] (1 - \beta_s L_s) \end{aligned} \right\} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\eta_p (1 - \beta_s L_s)}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ \begin{aligned} &(b_{sg} + 1)(b_{ps} r_p + 1) \exp(\sigma_s L_s) + \\ &+ (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \end{aligned} \right\} \right] \\ \left[(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1) \exp(\sigma_s L_s) \right]. \quad (3.4.14)$$

Dessa maneira, pode-se acontecer da amostra ser termicamente fina quando

($\mu_s > L_s$; $\mu_s < \mu_{\beta_s}$),

ou termicamente muito fina quando

$$(\mu_s \gg L_s; \mu_s > \mu_{\beta s}),$$

e amostra termicamente grossa quando

$$(\mu_s < L_s; \mu_s \ll \mu_{\beta s}).$$

3.4.1.2.1 Caso A.2(a): Amostra termicamente muito fina ($\mu_s \gg L_s; \mu_s > \mu_{\beta s}$)

No caso da amostra termicamente muito fina, faz-se a aproximação $\exp(\pm \sigma_s L_s) \cong 1$ e $|r_s| > 1$ na Eq. (3.4.14). Isto resulta na seguinte expressão:

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p) \beta_s L_s}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_g \sigma_g)} \right], \quad (3.4.15)$$

que pode ser reescrita como:

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p) \beta_s L_s}{k_p (1 + b_{gp}) \omega} \right] \exp(-j\pi/2). \quad (3.4.16)$$

A voltagem fotopiroelétrica é proporcional a $\beta_s L_s$, desde que $\eta_s \neq \eta_p$. No caso experimentalmente comum onde $\eta_s \sim \eta_p \sim 1$ e $b_{gp} < 1$, o sinal não carrega informação óptica ou térmica a respeito da amostra, e é inteiramente gerado pela absorção de luz direta no piroelétrico.

3.4.1.2.2 Caso A.2(b): Amostra termicamente fina ($\mu_s > L_s; \mu_s < \mu_{\beta s}$)

Para esta situação, a aproximação a ser feita em (3.4.14) é $\exp(\pm \sigma_s L_s) \cong 1 \pm \sigma_s L_s$ e $|r_s| < 1$. Além disso, se for assumido

(i) $|r_s| \gg |\sigma_s L_s|$, isto é, $(\mu_s^2 > \mu_{\beta s} L_s)$, então, a Eq. (3.4.14) reduz-se a

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p) \beta_s L_s}{(k_p \sigma_p^2)} \right], \quad (3.4.17)$$

que pode ser reescrita como:

$$V(\omega, \beta_s) = A \alpha_p \left[\frac{\eta_p + (\eta_s - \eta_p) \beta_s L_s}{k_p \omega} \right] \exp(-j\pi/2). \quad (3.4.18)$$

Este caso é similar ao caso A.2(a), em que, para $\eta_p \sim \eta_s \sim 1$, nenhuma informação óptica ou térmica a respeito da amostra é obtida. Entretanto, se for assumido

(ii) $|r_s| \ll |\sigma_s L_s|$, então

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{(\eta_p + \eta_s \beta_s L_s)(1 - \beta_s L_s)}{k_p \sigma_p^2} \right], \quad (3.4.19)$$

que pode ser reescrita na expressão:

$$V(\omega, \beta_s) = A \alpha_p \left[\frac{(\eta_p + \eta_s \beta_s L_s)(1 - \beta_s L_s)}{k_p \omega_0} \right] \exp(-j\pi/2). \quad (3.4.20)$$

Aqui, se $\eta_p \sim \eta_s \sim 1$, a voltagem fotopiroelétrica será proporcional a $1 - (\beta_s L_s)^2$, com uma dependência da frequência em ω_0^{-1} . Este limite é não linear em β_s e a informação espectral do sistema será similar aos espectros de transmissão distorcidos.

3.4.1.2.3 Caso A.2(c): Amostra termicamente grossa ($\mu_s < L_s$; $\mu_s \ll \mu_{\beta_s}$)

As aproximações para a Eq. (3.4.14) são: $\exp(-\sigma_s L_s) \cong 0$ e $|r_s| \ll 1$. Então, a voltagem fotopiroelétrica fica

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{\eta_p (1 - \beta_s L_s)}{\sigma_p (k_p \sigma_p + k_s \sigma_s)} \right], \quad (3.4.21)$$

que pode ser reescrita como:

$$V(\omega, \beta_s) = A (1 - \beta_s L_s) \left[\frac{\eta_p}{k_p (\sigma_p + b_{sp}) \omega} \right] \exp(-j\pi/2). \quad (3.4.22)$$

Neste limite a técnica é equivalente à espectroscopia de transmissão óptica. Ela é de grande interesse experimental, porque a amplitude da voltagem fotopiroelétrica é proporcional à $1 - \beta_s L_s$. Portanto, a técnica pode conduzir a informação do sinal similar ao espectro de transmissão. Neste caso, diferente do caso A.1(c;i), um contador de fóton também poderia ser utilizado no lugar do substrato piroelétrico, se a geometria experimental favorecesse tal dispositivo, ou se uma melhor

relação sinal/ruído também pudesse ser obtida.

Deve-se enfatizar que, os casos A.1(c;i) e A.2(c) são apenas casos importantes espectroscopicamente, que dão informações diretas e não distorcidas a respeito do coeficiente de absorção óptica do material da amostra, como resultado de transmissão térmica e óptica, respectivamente.

3.4.2 Caso B. Sensor opticamente opaco e termicamente fino

Este caso é comum ocorrer em baixas frequências moduladas ω_0 e/ou piroelétricos de filme muito finos. Sob esta condição: $\mu_{\beta p} \gg L_p$ e $\mu_p \gg \mu_{\beta p}$. Fazendo-se as aproximações nos termos $\exp(-\beta_p L_p) \cong 0$, $\exp(\pm \sigma_p L_p) \cong 1 \pm \sigma_p L_p$, $|r_p| \gg 1$ para a Eq. (3.3.25), obtém-se a expressão:

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{A \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s L_p}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \right) \left\{ 2(b_{sg} r_s + 1) - \left[(r_s + 1)(b_{sg} + 1) \exp(\sigma_s L_s) + (r_s + 1)(b_{sg} - 1) \exp(-\sigma_s L_s) \right] \exp(-\beta_s L_s) \right\} + \left(\frac{\eta_p \exp(-\beta_s L_s)}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ (b_{sg} + 1) [(b_{ps} r_p + 1) \sigma_p L_p - r_p^{-1} \{ (b_{bs} + 1) + (b_{ps} + b_{bp}) \sigma_p L_p \}] \exp(\sigma_s L_s) \right\} \right]}{\left[(b_{sg} + 1) [(b_{bs} + 1) + (b_{ps} + b_{bp}) \sigma_p L_p] \exp(\sigma_s L_s) + (b_{sg} - 1) [(b_{bs} - 1) + (b_{ps} - b_{bp}) \sigma_p L_p] \exp(-\sigma_s L_s) \right]}. \quad (3.4.23)$$

Existem seis limites especiais para a Eq. (3.4.23), envolvendo as relações entre μ_s , $\mu_{\beta s}$, e L_s idênticas aquelas examinadas nos casos A.1 e A.2. Para cada limite no caso de um sensor transdutor termicamente fino, a expressão simplificada para $V(\omega, \beta_s)$ que resulta da Eq. (3.4.23) é estruturalmente similar às respectivas expressões no caso do detector termicamente grosso examinado anteriormente, com as seguintes substituições:

	Sensor termicamente grosso		Sensor termicamente fino
(a)	$1/\sigma_p$	\rightarrow	L_p ,
(b)	$k_p \sigma_p$	\rightarrow	$k_b \sigma_b$.

De acordo com as substituições na Eq. (3.4.23) os casos de interesse espectroscópico no

limite do sensor fino são:

- (i) Caso da amostra termicamente muito grossa [semelhante ao caso B.1(c;i)], modo de transmissão térmica.

$$V(\omega, \beta_s) = -A \left[\frac{\eta_s \beta_s L_p b_{sg} \exp(-\sigma_s L_s)}{\sigma_s (k_b \sigma_b + k_s \sigma_s)} \right]. \quad (3.4.24)$$

- (ii) Caso da amostra termicamente grossa [semelhante ao caso A.2(c)], modo de transmissão óptico.

$$V(\omega, \beta_s) = A \left[\frac{\eta_p L_p (1 - \beta_s L_s)}{(k_b \sigma_b + k_s \sigma_s)} \right]. \quad (3.4.25)$$

A dependência da frequência na voltagem fotopiroelétrica em todos os casos em B é consistentemente um fator $\omega^{-1/2}$ menor que todos os casos em A.

3.5 O Modelo Generalizado da SPPE

O Modelo SPPE até aqui não levou em consideração as reflexões que podem ocorrer nas superfícies da amostra e do sensor, e nem a influência da eletrônica de detecção nas equações de tensão e fase. Essas preocupações foram levadas em conta em um modelo formado por seis meios materiais. Este modelo generalizado para seis meios da SPPE foi implementado por Chirtoc e Mihailescu [Chirtoc e Mihailescu, 1989].

3.5.1 A Resposta Fotopiroelétrica

Em experimentos fotopiroelétricos a área da célula que recebe radiação é muito maior que a espessura das camadas sobrepostas e considera-se que o comprimento de difusão térmica μ é bem menor do que suas dimensões laterais, de maneira que a configuração unidimensional é completamente satisfeita. Na configuração generalizada considera-se uma célula fotopiroelétrica

formada por seis meios de espessuras L_i , $\{i = g \text{ (gás)}, w \text{ (janela de quartzo)}, s \text{ (amostra)}, p \text{ (sensor)}, t \text{ (substrato)}, b \text{ (suporte traseiro)}\}$, que tendem para o infinito ou para zero. A célula é irradiada uniformemente por uma onda eletromagnética monocromática modulada (ω) de comprimento de onda λ e irradiância $I_0 \text{ (W m}^{-1}\text{)}$.

Assume-se que a face metálica frontal do sensor (aqui chamada de eletrodo) é fina e opaca, mas, atua como um refletor de reflectância $R(\lambda)$, e absorve apenas uma fração $1 - R$ da radiação incidente nele, e o restante sendo refletido para a amostra que tem o coeficiente de absorção $\beta_s(\lambda)$. As outras reflexões nas interfaces, os fenômenos de interferência, e as fontes de calor em termos das propriedades ópticas são desprezados. A Fig. 3.2 apresenta a configuração descrita.

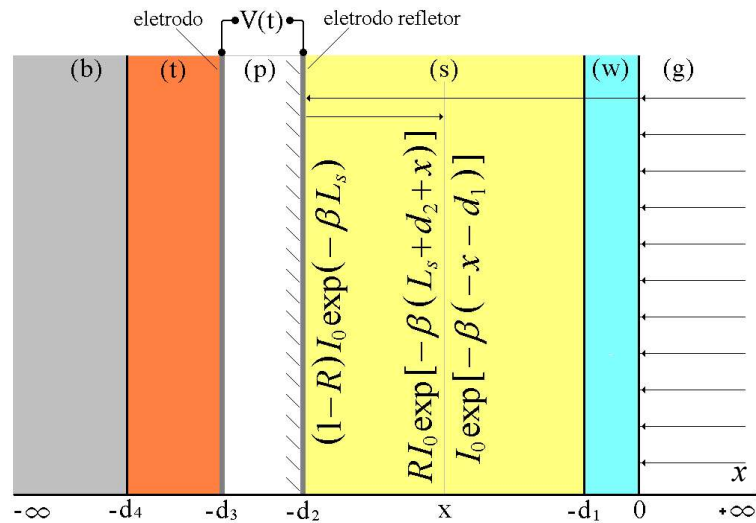


Fig. 3.2 – A geometria unidimensional de uma célula fotopiroelétrica. Uma quantidade da onda térmica que alcança o eletrodo ($-d_2$) é refletida até uma distância arbitrária x dentro da amostra (s). Os outros meios são: ar ou outro gás (g); janela (w); sensor (p); substrato (t); suporte traseiro (b).

A onda térmica na amostra, e que se propaga nas camadas adjacentes, produz um campo de temperatura média periódico no sensor, $T_p(x,t)$, o qual é convertido em sinal elétrico via efeito piroelétrico.

$$T_p(x, t) = T_p(x) \exp(j \omega t). \quad (3.5.1)$$

Considera-se a eletrônica do circuito como um circuito equivalente RC em paralelo, cuja constante de tempo é definida por τ_E , e a sua impedância equivalente Z é complexa. A corrente

total que flui no circuito através de uma área de seção transversal do sensor (A_p) é representada pela letra i . O coeficiente piroelétrico do sensor é representado por p e a capacitância por C . As expressões para i , \mathbf{Z} , e C são:

$$i = p A_p \frac{d}{dt} \langle T_p(x, t) \rangle; \quad (3.5.2)$$

$$\frac{1}{\mathbf{Z}} = \frac{1}{R} + j\omega C; \quad (3.5.3)$$

$$C = k \varepsilon_0 \frac{A_p}{L_p}. \quad (3.5.4)$$

A voltagem modulada de saída gerada pelo sensor é dada por:

$$V(\omega, t) = i \mathbf{Z}. \quad (3.5.5)$$

Substituindo-se as equações de corrente, impedância e capacitância na Eq. (3.5.5), obtém-se a voltagem gerada em função do campo de temperatura média periódico do sensor, em que a constante de tempo do circuito eletrônico τ_E é RC (onde R é a resistência ôhmica).

$$V(\omega, t) = \frac{j\omega \tau_E p L_p}{k \varepsilon_0 (1 + j\omega \tau_E)} \langle T_p(x) \rangle \exp(j\omega t). \quad (3.5.6)$$

Para se encontrar o campo estacionário $T_p(x, t)$, primeiro resolve-se as equações de difusão de calor unidimensionais acopladas para todas as camadas do sistema mostrado na Fig. 3.1.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T_i(x) - \frac{j\omega}{\alpha_i} = \begin{cases} 0, & i = g, w, p, t, b \\ \frac{I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s} \exp[\beta_s(x + d_1)] + \frac{R I_0 \beta_s \eta_s}{2k_s} \exp(-\beta_s L_s) \exp[-\beta_s(x + d_2)], & i = s \end{cases} \quad (3.5.7a)$$

$$(3.5.7b)$$

Para $i = s$, os termos do lado direito representam duas fontes de calor na amostra devidas as radiações de onda incidente e refletida, respectivamente. O símbolo k significa a condutividade térmica e $\alpha = k/\rho c$ é a difusividade térmica, sendo ρ a densidade e c o calor específico em temperatura constante. O sistema na Eq. (3.5.7) torna-se consistente ao considerar-se as seguintes condições de contorno em todas as interfaces para a continuidade de temperatura,

$$T_i(\text{contorno } i, j) = T_j(\text{contorno } i, j), (i, j) = (g, w), (w, s), (s, p), (p, t), (t, b)$$

e para a continuidade de fluxo de calor,

$$k_i \frac{\partial}{\partial x} T_i - k_j \frac{\partial}{\partial x} T_j = \begin{cases} 0, (i, j) = (g, w), (w, s), (p, t), (t, b) \\ (1-R)(I_0/2)\eta, \exp(-\beta_s L_s) = G, (i, j) = (p, s) \end{cases} \quad (3.5.8a)$$

$$(3.5.8b)$$

Pode-se observar na Eq. (3.5.8) que as perdas por calor radiativo são desprezadas. Substituindo-se os termos na Eq. (3.5.6) e utilizando-se o procedimento algébrico padrão, a expressão geral para a voltagem fotopiroelétrica complexa é obtida:

$$V(\omega, t) = V_0 \Gamma \exp(j\omega t), \quad (3.5.9)$$

onde

$$V_0 = \frac{A \alpha_p \tau_E}{k_p (1 + j\omega \tau_E)}, \quad (3.5.10)$$

e o fator adimensional Γ é definido por

$$\Gamma = \frac{e^{-\beta L_s} \left\{ \begin{aligned} &2\eta_s (1-r^{-2})^{-1} [W_+^r \exp(\beta_s L_s) + R W_-^r \exp(-\beta_s L_s)] + \\ &- \left[(1-r^{-1})^{-1} \eta_s - R(1+r^{-1})^{-1} \eta_s - (1-R)\eta_r \right] W_+ M + \\ &+ \left[(1+r^{-1})^{-1} \eta_s - R(1-r^{-1})^{-1} \eta_s - (1-R)\eta_r \right] W_- M^{-1} \end{aligned} \right\} \left[S_+(P-1) + S_-(P^{-1}-1) \right]}{\left[(b_{sp}+1)S_+P - (b_{sp}-1)S_-P^{-1} \right] W_+ M + \left[(b_{sp}-1)S_+P - (b_{sp}+1)S_-P^{-1} \right] W_- M^{-1}}. \quad (3.5.11)$$

As seguintes notações foram usadas:

$$W_{\pm} \equiv \exp(\sigma_w L_w) (b_{gw} + 1) (b_{ws} \pm 1) + \exp(-\sigma_w L_w) (b_{gw} - 1) (b_{ws} \mp 1); \quad (3.5.12a)$$

$$W_{\pm}^r \equiv \exp(\sigma_w L_w) (b_{gw} + 1) (b_{ws} r^{-1} \pm 1) + \exp(-\sigma_w L_w) (b_{gw} - 1) (b_{ws} r^{-1} \mp 1); \quad (3.5.12b)$$

$$S_{\pm} \equiv \exp(\sigma_t L_t) (b_{bt} + 1) (b_{tp} \pm 1) + \exp(-\sigma_t L_t) (b_{bt} - 1) (b_{tp} \mp 1); \quad (3.5.12c)$$

$$M \equiv \exp(\sigma_s L_s); \quad (3.5.12d)$$

$$P \equiv \exp(\sigma_p L_p); \quad (3.5.12e)$$

$$b_{ij} \equiv \frac{k_i \sigma_i}{k_j \sigma_j}; \quad (3.5.12f)$$

$$r \equiv \frac{\beta_s}{\sigma_s}; \quad (3.5.12g)$$

$$A \equiv \frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0}. \quad (3.5.12h)$$

A definição representada pela expressão $\sigma_i \equiv (1 + j)a_i$ é o coeficiente de difusão térmica complexo, e a sua parte real,

$$a_i^{-1} \equiv \mu_i = \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\omega}}, \quad (3.5.13)$$

é conhecida como o comprimento de difusão térmica, por analogia com o comprimento de absorção óptica $\mu_i = \beta_i^{-1}$. Os produtos adimensionais $a_i L_i$ e $\beta_s L_s$ serão referidos como as espessuras térmica (fina, grossa) e óptica (transparente, opaca), respectivamente. A separação na Eq. (3.5.9) da parte do sinal independente do tempo é conveniente para a discussão dos casos especiais na próxima subsecção.

3.5.2 Casos Especiais e suas Interpretações

Foi visto anteriormente na Eq. (3.5.9) que a expressão geral para a voltagem fotopiroelétrica complexa em função da frequência possui um fator adimensional representado por I . A expressão geral também possui um termo representado por V_0 , o qual carrega informações sobre as propriedades piroelétrica e térmicas do sensor, eletrônica de detecção e intensidade radiante do feixe incidente. Assume-se que o sensor funciona no modo calorimétrico, que pode operar em duas maneiras de detecção: modo de detecção de corrente (C) e modo de detecção de voltagem (V). No modo V, o termo $\omega \tau_E$ torna-se muito maior que um, enquanto que em C, é muito menor que um. Portanto, a Eq. (3.5.10) é representada para os modos de detecção em V e C:

$$V_V = \left(\frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} \right) \frac{\alpha_p \tau_E}{j k_p \omega \tau_E}, \quad (3.5.14)$$

$$V_C = \left(\frac{p I_0}{2k \epsilon_0} \right) \frac{\alpha_p \tau_E}{k_p}, \quad (3.5.15)$$

onde V_C e V_V são as expressões de V_0 correspondentes aos modos de detecção de corrente e voltagem, respectivamente. A transição entre os dois modos é descrita por:

$$V_V = V_C \frac{1}{j \omega \tau_E}, \quad \text{ou} \quad (3.5.16)$$

$$V_V = V_C \frac{\exp(-j \pi/2)}{\omega \tau_E}. \quad (3.5.17)$$

O modo de detecção C é o mais comum em sensores piroelétricos, pois, assegura uma resposta plana da frequência do sensor em contraste com o modo de voltagem. A primeira particularização a ser tomada é assumir que o sensor opere no modo corrente [Eq. (3.5.15)].

Nos próximos passos, pode ser entendido intuitivamente que as características qualitativas do sinal não mudam nos limites $a_w L_w \gg 1$ e $a_t L_t \gg 1$, com a vantagem da diminuição do número de parâmetros. Nas Eqs. (3.5.12), os últimos termos de W_{\pm} , W'_{\pm} , S_{\pm} são desprezíveis e Γ torna-se independente das propriedades do gás e do suporte traseiro. Um terceiro nível de particularização é distinguido em dois casos: sensor termicamente grosso (A) e sensor termicamente fino (B).

3.5.2.1 Caso (A). Sensor termicamente grosso ($1 < a_p L_p$)

Um sensor piroelétrico é considerado termicamente grosso quando o seu comprimento de difusão térmica (μ_p) for menor que a sua espessura geométrica (L_p). Pela definição descrita na Eq. (3.5.13), o sensor grosso pode ser representado matematicamente por $a_p^{-1} < L_p$, ou seja, $1 < a_p L_p$. Seja a definição da Eq. (3.5.12e), em que $P \equiv \exp(\sigma_p L_p)$. Então, $P^{-1} \cong 0$, e a Eq. (3.5.11) reduz-se a Γ_A , que é o fator adimensional na Eq. (3.5.9) interpretado para o caso do sensor termicamente grosso.

$$\Gamma_A = \frac{\left\{ \begin{aligned} &2\eta_s(1-r^{-2})^{-1} \left[(b_{ws}r^{-1}+1) + R(b_{ws}r^{-1}-1)\exp(-2\beta L_s) \right] + \\ &-\exp(-\beta L_s) \left[(1-r^{-1})^{-1}\eta_s - R(1+r^{-1})^{-1}\eta_s - (1-R)\eta_r \right] (b_{ws}+1)M + \\ &+\exp(-\beta L_s) \left[(1+r^{-1})^{-1}\eta_s - R(1-r^{-1})^{-1}\eta_s - (1-R)\eta_r \right] (b_{ws}-1)M^{-1} \end{aligned} \right\}}{(b_{ws}+1)(b_{sp}+1)M + (b_{ws}-1)(b_{sp}-1)M^{-1}}. \quad (3.5.18)$$

A Eq. (3.5.18) é independente das propriedades térmicas do substrato porque não há informação térmica chegando nele, como é de se esperar. As variáveis experimentais diretamente acessíveis são a frequência de modulação angular da radiação, ω , e seu comprimento de onda λ , que são associados para a_i e β , respectivamente. Neste caso em que o sensor é considerado termicamente grosso, o qual opera no modo de detecção de corrente, será reescrito como V_{CA} o termo V_C , que corresponde a Eq. (3.5.15). Os critérios para as particularizações a seguir são as espessuras térmica e óptica $a_s L_s$ e βL_s da amostra. Esta nomenclatura é necessária para que seja diferenciada do caso para um sensor termicamente fino.

Consideram-se os seis casos especiais possíveis do caso (A), que estão classificados em dois grupos: (1) e (2). Para o grupo (1) a amostra é opticamente opaca e para o grupo (2) ela é opticamente transparente. O sensor é considerado opticamente opaco para este caso.

3.5.2.1.1 Grupo (1). Amostra opticamente opaca ($1 < \beta_s L_s$)

Uma amostra é considerada opticamente opaca quando o comprimento de absorção óptica μ_s for menor que a espessura desta amostra L_s . O comprimento de absorção óptica é definido pela expressão $\mu_i \equiv \beta_i^{-1}$. Logo, a opacidade da amostra é expressa por $\beta_s^{-1} < L_s$, ou $1 < \beta_s L_s$. A amostra opaca poderá ter espessuras diferentes classificando-a termicamente como: (a) fina; (b) grossa; e (c) muito grossa.

Caso especial (1a). Amostra opaca e termicamente fina ($a_s L_s < 1 < \beta_s L_s$, $|r^{-1}| \ll 1$)

Uma amostra é considerada termicamente fina quando o seu comprimento de difusão térmica μ_s for maior que a sua espessura L_s , isto é, $L_s < \mu_s$. Como o comprimento de difusão

térmica é definido por $\mu_i = a_i^{-1}$, então, a opacidade da amostra pode ser expressa como: $L_s < a_s^{-1}$, ou $a_s L_s < 1$. Para que a opacidade da amostra seja afirmada, considera-se que o comprimento de absorção óptica $\mu_{\beta s}$ seja muito menor que μ_s , isto é, $\mu_{\beta s} \ll \mu_s$ ou $\mu_{\beta s} \mu_s^{-1} \ll 1$, sendo representado por $|r^{-1}| \ll 1$. A partir dessas observações, na Eq. (3.5.18) faz-se as aproximações $\exp(-\beta_s L_s) \cong 0$ e $\exp(\pm \sigma_s L_s) \cong 1$. Portanto, obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{\eta_s}{b_{wp} + 1}. \quad (3.5.19)$$

O sinal é saturado com respeito a β_s e a_s e é independente da reflectância R desde que toda a radiação seja absorvida dentro da amostra. O sinal atinge o sensor via transmissão térmica não atenuada.

Caso especial (1b). Amostra opaca e termicamente grossa ($1 < a_s L_s < \beta_s L_s$, $|r^{-1}| < 1$)

Uma amostra opaca é considerada termicamente grossa quando o seu comprimento de difusão térmica for menor que a sua espessura, ou seja, $\mu_s < L_s$, sendo representada por $a_s^{-1} < L_s$ ou $1 < a_s L_s$. O comprimento de absorção óptica deve ser menor que o comprimento de difusão térmica da amostra para que a condição de opacidade seja reforçada, isto é, $\mu_{\beta s} < \mu_s$, ou $\mu_{\beta s} \mu_s^{-1} < 1$, que é representado por $|r^{-1}| < 1$. Então, tomando-se $\exp(-\beta_s L_s) < |\exp(-\sigma_s L_s)| \cong 0$ e mantendo-se os termos maiores em Γ_A , obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{2\eta_s}{(b_{sp} + 1)(b_{ws} + 1)} \exp[-(1+j)a_s L_s]. \quad (3.5.20)$$

O sinal depende fortemente do produto $a_s L_s$. O sinal atinge o sensor como uma onda de transmissão térmica exponencialmente atenuada e independente de R , de acordo com o caso (1a). O atraso de fase aumenta linearmente com $a_s L_s$, e sendo instável com a frequência.

Caso especial (1c). Amostra opaca e termicamente muito grossa ($1 < \beta_s L_s < a_s L_s$, $1 < |r^{-1}|$)

Uma amostra opticamente opaca é considerada muito grossa quando a sua espessura for bem

maior que o seu comprimento de difusão térmica, $\mu_s \ll L_s$, ou $1 \ll a_s L_s$. Para que a condição de amostra opaca de espessura muito grossa seja satisfeita, o comprimento de difusão térmica dessa amostra deve ser menor que o comprimento de absorção óptica, $1 < \mu_{\beta s} \mu_s^{-1}$ ou $1 < |r^{-1}|$. Nessas condições, toma-se $|\exp(-\sigma_s L_s)| < \exp(-\beta_s L_s) \cong 0$, e mantendo-se os termos maiores em Γ_A , obtém-se:

$$\Gamma_A = \frac{(1-R)\eta_r + (1+R)\eta_s r}{b_{sp} + 1} \exp(-\beta_s L_s), \quad (3.5.21)$$

que conduz, para $R = 0$ e $\eta_r = \eta_s$, a

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r}{b_{sp} + 1} \exp(-\beta_s L_s), \quad (3.5.22)$$

enquanto, para $R = 1$,

$$\Gamma_A = \frac{\eta_s \beta_s (2/\sqrt{2} a_s)}{b_{sp} + 1} \exp(-\beta_s L_s) \exp(-j\pi/4). \quad (3.5.23)$$

O caso (1c) é basicamente um caso de espectroscopia de transmissão óptica. Para uma reflectância desprezível, $R = 0$ [Eq. (3.5.22)], o final da exponencial da onda eletromagnética transmitida produz diretamente o sinal via absorção no refletor. Para uma reflectância total, $R = 1$ [Eq. (3.5.23)], o final da exponencial da onda eletromagnética transmitida é refletida. Somente o calor gerado pela fração absorvida sobre o duplo caminho na camada da amostra próxima ao sensor, de espessura efetiva $(\mu/\sqrt{2})$, é transmitido ao sensor. Portanto, a Eq. (3.5.23) descreve uma espectroscopia combinada por absorção e transmissão óptica com os comprimentos de caminhos L_s e $2(\mu/\sqrt{2})$, respectivamente. O atraso de fase aumenta com R de 0 a $\pi/4$. Os próximos casos especiais a serem interpretados correspondem ao grupo das amostras transparentes.

3.5.2.1.2 Grupo (2). Amostra transparente ($\beta_s L_s < 1$)

Uma amostra de espessura L_s e comprimento de absorção óptica μ_{β_s} é considerada transparente quando o seu comprimento de absorção óptica for maior que a sua espessura, ou seja, $L_s < \mu_{\beta_s}$, ou $\mu_{\beta_s}^{-1} L_s < 1$, que pode ser reescrita como $\beta_s L_s < 1$. As espessuras da amostra transparente podem ser de três tipos levando a diferentes condições térmicas: (a) muito fina; (b) fina; e (c) grossa.

Caso especial (2a). Amostra transparente e termicamente muito fina ($a_s L_s < \beta_s L_s < 1$, $|r^{-1}| < 1$)

Uma amostra opticamente transparente é considerada termicamente muito fina quando a sua espessura for muito menor que o seu comprimento de difusão térmica; $L_s \ll \mu_s$, ou $a_s L_s \ll 1$. Satisfaz-se a condição para que a amostra opticamente transparente seja termicamente muito fina se o comprimento de difusão térmica for maior que o comprimento de absorção óptica, $\mu \mu_s^{-1} < 1$ ou $|r^{-1}| < 1$. Nessas condições, consideram-se na Eq. (3.5.18) que os termos $\exp(-\beta_s L_s) \cong 1 - \beta_s L_s$ e $\exp(\pm \sigma_s L_s) \cong 1$. Após algumas manipulações algébricas, o resultado toma a forma da expressão

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r(1-R)(1-\beta_s L_s) + \eta_s[(1+R)\beta_s L_s + (1-R)r^{-2}]}{b_{wp} + 1}. \quad (3.5.24)$$

Caso especial (2b). Amostra transparente e termicamente fina ($\beta_s L_s < a_s L_s < 1$, $1 < |r^{-1}|$)

Uma amostra opticamente transparente é considerada termicamente fina se o seu comprimento de difusão térmica for maior que a sua espessura, $\mu_s^{-1} L_s < 1$, ou $a_s L_s < 1$. Nesta condição, o comprimento de difusão térmica da amostra pode ser ligeiramente menor que o comprimento de absorção óptica, $1 < \mu_{\beta_s} \mu_s^{-1}$ ou $1 < |r^{-1}|$.

Com os mesmos valores das exponenciais do caso (2a), o resultado torna-se similar ao da Eq. (3.5.24),

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r(1-R)(1-\beta_s L_s) + \eta_s[(1+R)\beta_s L_s - (1-R)r^2]}{b_{wp} + 1}, \quad (3.5.25)$$

implicando em uma primeira aproximação que os casos especiais (2a) e (2b) são equivalentes.

De fato, para $R = 0$, as Eqs. (3.5.24) e (3.5.25) podem ser aproximadas por

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r + (\eta_s - \eta_r) \beta_s L_s}{b_{wp} + 1} \simeq \frac{\eta_r}{b_{wp} + 1}. \quad (3.5.26)$$

A amostra sendo transparente, a radiação é absorvida principalmente no refletor. O sinal saturado contém uma fraca dependência de r^{-2} [caso (2a)] ou r^2 [caso (2b)]. Essas quantidades são puramente imaginárias. A situação $R = 1$ justifica a presença do maior termo na expansão em séries da exponencial, quando as Eqs. (3.5.24) e (3.5.25) reduzem-se a

$$\Gamma_A = \frac{\eta_s \beta_s (2 L_s)}{b_{wp} + 1}. \quad (3.5.27)$$

Toda a radiação é refletida, e o sinal é devido à menor fração absorvida sobre o caminho duplo $2L_s$ na amostra. O calor é transmitido sem atenuação para o sensor e resulta no caso de espectroscopia de absorção óptica.

Caso especial (2c). Amostra transparente e termicamente grossa ($\beta_s L_s < 1 < a_s L_s$, $1 \ll |r^{-1}|$)

Seja uma amostra transparente. Para que a mesma seja considerada grossa, é necessário que o seu comprimento de absorção térmica seja menor que a sua espessura, $1 < \mu_s^{-1} L_s$, ou $1 < a_s L_s$. Ainda, para que essa mesma amostra seja suficientemente grossa sem que haja perda de sua transparência ou que seja transparente o bastante para que não se torne fina, é necessário que o comprimento de absorção óptica seja muito maior que o seu comprimento de difusão térmica, isto é, $\mu_s \ll \mu_{\beta s}$, ou $1 \ll \mu_{\beta s} \mu_s^{-1}$, e sendo reescrito como $1 \ll |r^{-1}|$. O intervalo espacial entre o comprimento de difusão térmica e o comprimento de absorção óptica deve ser grande para que a espessura da amostra esteja distante dos limites de opacidade (a espessura da amostra é ligeiramente menor que o comprimento de absorção óptica) e a pequena espessura (a espessura da amostra é ligeiramente menor que o seu comprimento de difusão térmica). Nessas condições, as

aproximações impostas para a Eq. (3.5.18) são $\exp(-\beta_s L_s) \cong 1$ e $\exp(-\sigma_s L_s) \cong 0$, e o resultado é

$$\Gamma_A = \frac{(1-R)\eta_r + (1+R)\eta_s r}{b_{sp} + 1}, \quad (3.5.28)$$

em que, para $R = 0$, conduz a

$$\Gamma_A = \frac{\eta_r}{b_{sp} + 1}, \quad (3.5.29)$$

descrevendo-se um sinal saturado, gerado pela absorção direta no refletor.

Para $R = 1$,

$$\Gamma_A = \frac{\eta_s \beta_s (2/\sqrt{2} a_s)}{b_{sp} + 1} \exp(-j\pi/4). \quad (3.5.30)$$

O sinal transmitido é refletido e apenas o calor gerado pela fração absorvida no caminho duplo na camada da amostra mais próxima do sensor, de espessura efetiva $\mu_s/\sqrt{2}$, é transmitido ao sensor. Portanto, a Eq. (3.5.30) descreve um caso de espectroscopia de absorção óptica com o comprimento do caminho $2\mu_s/\sqrt{2}$. O atraso de fase aumenta com R de 0 a $\pi/4$, mas, em contraste ao caso (1c), a radiação aqui transmitida é praticamente sem atenuação. A Tabela 3.1 resume os casos especiais (1a)-(1c) e (2a)-(2c).

Tabela 3.1 – As expressões particulares para o fator Γ_A , reescritas na forma exponencial e a forma agrupada de acordo com os canais de acoplamentos específicos entre a amostra e o sensor. Os dois valores extremos para a refletância são considerados.

Canais de acoplamentos	Casos especiais	R = 0		R = 1	
		$ \Gamma_A $	Fase (rad)	$ \Gamma_A $	Fase (rad)
(i) térmico	(1a)	$\frac{\eta_s \exp(-a_s L_s)}{b_{wp} + 1}$	$-a_s L_s$	$\frac{\eta_s \exp(-a_s L_s)}{b_{wp} + 1}$	$-a_s L_s$
	(1b)	$\frac{2\eta_s \exp(-a_s L_s)}{(b_{sp} + 1)(b_{ws} + 1)}$		$\frac{2\eta_s \exp(-a_s L_s)}{(b_{sp} + 1)(b_{ws} + 1)}$	
(ii) óptico	(1c)	$\frac{\eta_r \exp(-\beta_s L_s)}{b_{sp} + 1}$	0	$\frac{\eta_s \exp(-\beta_s L_s) [1 - \exp(-\beta_s (2\mu_s/\sqrt{2}))]}{b_{sp} + 1}$	$-\pi/4$
	(2c)				
(iii) térmico, óptico	(2a)	$\frac{\eta_r}{b_{wp} + 1}$	0	$\frac{\eta_s [1 - \exp(-2\beta_s L_s)]}{b_{wp} + 1}$	0
	(2b)				

Existem três tipos de resposta básica, mediada, respectivamente, por (i) canal térmico, (ii) canal óptico, e (iii) canal térmico e óptico. Alguns fatores são reescritos na forma exponencial, permitindo-se uma melhor correlação com os fenômenos físicos característicos da detecção fotopiroelétrica.

A contribuição relativa das duas componentes do sinal é ditada, entre outros parâmetros, pela reflectância R , resultando na espectroscopia de transmissão óptica ou de absorção óptica pelo método de detecção fotopiroelétrica, para $R = 0$ ou $R = 1$, respectivamente.

Os seis casos especiais possíveis do caso (A) estão mostrados esquematicamente na Fig. 3.3. A amostra e o sensor estão separados (por uma região denominada interface) de maneira que permitam as representações dos comprimentos característicos μ_s e μ_{β_s} que excedem a espessura da amostra L_s . O próximo caso a ser analisado é o do sensor fino (B).

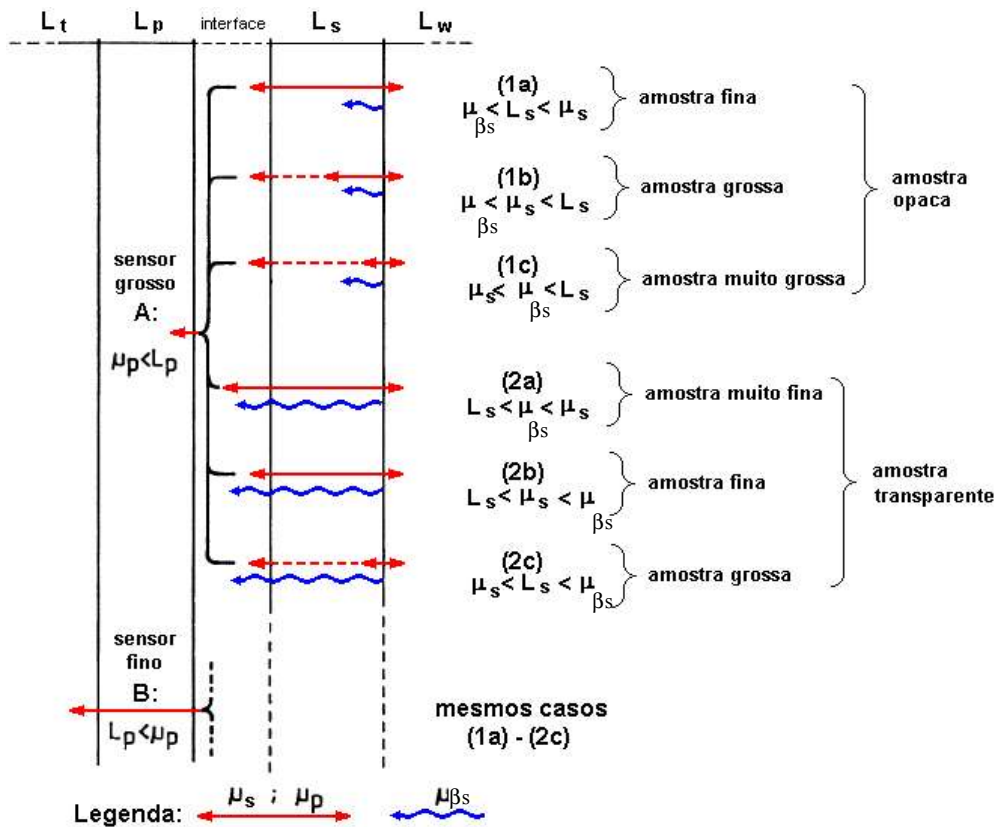


Fig. 3.3 – Vários casos especiais possíveis da resposta fotopiroelétrica, dependendo da magnitude relativa do comprimento de difusão térmica da amostra μ_s , comprimento de absorção óptica da amostra μ_{β_s} , e espessura da amostra L_s . O grupo dos casos A e B aplicam-se para o sensor termicamente grosso e fino, respectivamente.

3.5.2.2 Caso (B). Sensor termicamente fino ($a_p L_p < 1$)

Um sensor piroelétrico (de espessura L_p e comprimento de difusão térmica μ_p) é considerado fino quando a sua espessura for menor que o seu comprimento de difusão térmica, $\mu_p^{-1} L_p < 1$, ou $a_p L_p < 1$. Então, fazendo-se as aproximações em que $P \cong 1 + \sigma_p L_p$, $P^{-1} \cong 1 - \sigma_p L_p$, e a seguinte suposição no denominador, que é válida para um valor de $a_p L_p$ suficientemente pequeno,

$$a_p L_p (b_{sp} + b_{pt}) < (b_{st} + 1), \quad (3.5.31)$$

a Eq. (3.5.11) reduz-se na expressão para o sensor fino:

$$\Gamma = \frac{\left\{ \begin{aligned} &2\eta_s (1-r^{-2})^{-1} \left[(b_{ws} r^{-1} + 1) + R(b_{ws} r^{-1} - 1) \exp(-2\beta_s L_s) \right] + \\ &-\exp(-\beta_s L_s) \left[(1-r^{-1})^{-1} \eta_s - R(1+r^{-1})^{-1} \eta_s - (1-R)\eta_r \right] (b_{ws} + 1) M + \\ &+\exp(-\beta_s L_s) \left[(1+r^{-1})^{-1} \eta_s - R(1-r^{-1})^{-1} \eta_s - (1-R)\eta_r \right] (b_{ws} - 1) M^{-1} \end{aligned} \right\} \sigma_p L_p b_{pt}}{(b_{ws} + 1)(b_{st} + 1) M + (b_{ws} - 1)(b_{st} - 1) M^{-1}},$$

e usando-se a Eq. (3.5.18), a expressão para Γ torna-se:

$$\Gamma = \Gamma_A(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t) \sigma_p L_p b_{pt}, \quad (3.5.32)$$

e a expressão para a voltagem do sensor fino pode ser representada inicialmente,

$$V(\omega, t) = V_C \Gamma_A(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t) \sigma_p L_p b_{pt} \exp(j\omega t).$$

A onda térmica é transferida ao substrato praticamente sem ser afetada. Portanto,

$$V(\omega, t) = V_C(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t) \Gamma_A(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t) \sigma_p L_p \exp(j\omega t),$$

e rearranjando-se os termos, obtém-se a expressão da voltagem fotopiroelétrica complexa para o caso do sensor fino:

$$V(\omega, t) = V_{CB} \Gamma_B \exp(j\omega t), \quad (3.5.33)$$

onde os termos Γ_B e V_{CB} são respectivamente definidos por

$$\Gamma_B \equiv \Gamma_A(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t); \quad (3.5.34)$$

$$V_{CB} \equiv V_C(\text{subscrito } p \rightarrow \text{subscrito } t) \sigma_t L_p. \quad (3.5.35)$$

O coeficiente de difusão térmica complexo do substrato σ_t é definido por

$$\sigma_t \equiv (1 + j) a_t, \quad (3.5.36)$$

e a sua parte real corresponde a

$$a_t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\omega}{\alpha_t} \right)^{1/2}, \quad (3.5.37)$$

onde α_t é a difusividade térmica do substrato. Substituindo-se as Eqs. (3.5.36) e (3.5.37) em (3.5.35), e renomeando-se os subscritos em V_C [Eq. (3.5.15)], a expressão para V_{CB} torna-se:

$$V_{CB} = \left(\frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} \right) \frac{\alpha_t^{1/2} L_p \omega^{1/2} \tau_E}{k_t} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{j}{\sqrt{2}} \right), \quad (3.5.38)$$

que pode ser reescrita como:

$$V_{CB} = \frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} k_t^{-1} \alpha_t^{1/2} L_p \omega^{1/2} \tau_E \exp(j \pi / 4). \quad (3.5.39)$$

Os seis casos especiais para a amostra opaca ou transparente, correspondentes ao sensor fino, são:

3.5.2.2.1 Grupo (1). Amostra opticamente opaca

Caso especial (1a). Amostra opticamente opaca e termicamente fina ($a_s L_s < 1 < \beta_s L_s$, $|r^{-1}| < 1$)

$$\Gamma_B = \frac{\eta_s}{b_{wt} + 1}. \quad (3.5.40)$$

Caso especial (1b). Amostra opticamente opaca e termicamente grossa ($1 < a_s L_s < \beta_s L_s$, $|r^{-1}| < 1$)

$$\Gamma_B = \frac{2 \eta_s}{(b_{st} + 1)(b_{ws} + 1)} \exp[-(1 + j) a_s L_s]. \quad (3.5.41)$$

Caso especial (1c). Amostra opaca e termicamente muito grossa ($1 < \beta_s L_s < a_s L_s$, $1 < |r^{-1}|$)

$$\Gamma_B = \frac{(1 - R) \eta_r + (1 + R) \eta_s r}{b_{st} + 1} \exp(-\beta_s L_s), \quad (3.5.42)$$

para $R = 0$ e $\eta_r = \eta_s$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_r}{b_{st} + 1} \exp(-\beta_s L_s), \quad (3.5.43)$$

para $R = 1$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_s \beta_s (2/\sqrt{2} a_s)}{b_{st} + 1} \exp(-\beta_s L_s) \exp(-j\pi/4). \quad (3.5.44)$$

3.5.2.2.2 Grupo (2). Amostra opticamente transparente

Caso especial (2a). Amostra transparente e termicamente muito fina ($a_s L_s < \beta_s L_s < 1$, $|r^{-l}| < 1$)

$$\Gamma_B = \frac{\eta_r (1-R)(1-\beta_s L_s) + \eta_s [(1+R)\beta_s L_s + (1-R)r^{-2}]}{b_{wt} + 1}. \quad (3.5.45)$$

Caso especial (2b). Amostra transparente e termicamente fina ($\beta_s L_s < a_s L_s < 1$, $1 < |r^{-l}|$)

$$\Gamma_B = \frac{\eta_r (1-R)(1-\beta_s L_s) + \eta_s [(1+R)\beta_s L_s - (1-R)r^2]}{b_{wt} + 1}. \quad (3.5.46)$$

Para $R = 0$, os casos especiais (2a) e (2b) reduzem-se à

$$\Gamma_B = \frac{\eta_r + (\eta_s - \eta_r)\beta_s L_s}{b_{wt} + 1} \simeq \frac{\eta_r}{b_{wt} + 1}. \quad (3.5.47)$$

E para $R = 1$, os casos especiais (2a) e (2b) tornam-se:

$$\Gamma_B = \frac{\eta_s \beta_s (2 L_s)}{b_{wt} + 1}. \quad (3.5.48)$$

Caso especial (2c). Amostra transparente e termicamente grossa ($\beta_s L_s < 1 < a_s L_s$, $1 \ll |r^{-l}|$)

$$\Gamma_B = \frac{(1-R)\eta_r + (1+R)\eta_s r}{b_{st} + 1}, \quad (3.5.49)$$

para $R = 0$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_r}{b_{st} + 1}, \quad (3.5.50)$$

para $R = 1$,

$$\Gamma_B = \frac{\eta_s \beta_s (2/\sqrt{2} a_s)}{b_{st} + 1} \exp(-j\pi/4). \quad (3.5.51)$$

Dadârlat e colaboradores propuseram uma configuração fotopiroelétrica diferente (e formada apenas por quatro meios) em que a onda eletromagnética monocromática modulada incidente irradia diretamente sobre um sensor, enquanto este está em bom contato térmico com a amostra. Esta configuração é conhecida por configuração frontal, também chamada por configuração inversa ou IPPE (*inverse photopyroelectric*). Nessa configuração, o sensor pode ser opticamente opaco ou opticamente transparente e termicamente fino ou termicamente grosso, enquanto que a amostra pode ser opticamente opaca ou opticamente transparente e termicamente grossa ou termicamente fina. Dadârlat e colaboradores aplicaram as condições de sensor termicamente fino e opticamente opaco para investigar amostras (termicamente grossas e opticamente opacas) de *Ni* e *Fe*, em que o aparato foi previamente calibrado por *Al* [Dadârlat et al, 1990].

Capítulo 4 – O Modelo IPPE

Dois tipos de sensores piroelétricos podem ser usados com este esquema de detecção e conseqüentemente, duas configurações frontais são possíveis. Em uma delas, o sensor é uma folha de PVDF fina e opaca. A luz é absorvida pela face frontal e metalizada do sensor e o calor resultante é transmitido através do sensor para a amostra. A principal desvantagem é o fato de que o sensor sempre deve ser termicamente fino, sendo equivalente a um filtro passa-baixa, portanto, moduladores de frequência de luz incidente e materiais piroelétricos finos são necessários. A segunda configuração frontal (ou inversa) faz uso de um sensor semi-transparente. O sensor e sua metalização frontal são semi-transparentes e a radiação é absorvida pela metalização opaca traseira do sensor que atua ao mesmo tempo como uma camada de superfície opaca da amostra. A fonte de calor é desenvolvida na interface sensor-amostra e portanto não há restrições impostas quanto a espessura térmica do sensor ou quanto a frequência de modulação.

Na configuração IPPE com sensor opaco, algumas mudanças e aproximações são necessárias na Eq. (3.5.11): o sensor deve ser termicamente fino; o meio s é eliminado; em vez da janela, o ar é considerado em frente ao sensor; o substrato torna-se a nova amostra (o novo subscrito s agora se refere ao antigo substrato t). Dois casos são relevantes para o estudo de propriedades térmicas:

4.1 Sensor termicamente fino

4.1.1 Amostra termicamente grossa, $M \gg 1$

O fator Γ [Eq. (3.5.11)] reduz-se a

$$\Gamma = \frac{1}{1 + b_{sp}/P^{-1}}. \quad (4.1.1)$$

Se o sensor for termicamente fino o suficiente, $P < b_{sp}$, da Eq. (4.1.1) a amplitude é:

$$|\Gamma| = \frac{\sqrt{\omega} c_p L_p}{e_s}, \quad (4.1.2)$$

e a fase é $\phi = \pi/4$. A amplitude depende da efusividade recíproca da amostra, enquanto que a fase é constante.

4.1.2 Amostra termicamente fina, $M < 1$, e suporte traseiro o ar

A amplitude resultante é a mesma do caso SPPE para amostra termicamente fina e sensor termicamente grosso e a fase igual a zero.

A configuração IPPE com sensor semi-transparente consiste basicamente de uma sensor piroelétrico transparente em contato com a amostra. A fonte de calor é desenvolvida na interface entre eles. O modelo teórico não permite a configuração para um sensor transparente, mas a Eq. (3.5.11) pode ser adaptada para descrever este caso também. Para este propósito primeiramente deve-se eliminar a camada s ($M = 0$) para prover uma interface fina e opaca entre a janela e o sensor. A janela transparente torna-se uma nova amostra (o subscrito s substitui o subscrito w). Nesta célula virtual a radiação atravessa a amostra sem atenuação e é absorvida na interface amostra-sensor. Tão logo a fonte de calor seja concentrada na interface, esta estrutura da célula torna-se equivalente à célula real com sensor transparente.

4.2 Amostra e sensor termicamente grossos

O caso especial mais útil é obtido quando a amostra e o sensor são ambos termicamente grossos. Então $P \gg 1$, M é maior que 1 por definição (antigo w), e o resultado é:

$$\Gamma = |\Gamma| = \frac{e_p}{e_p + e_s}. \quad (4.2.1)$$

A efusividade e_s pode ser determinada da Eq. (4.2.1), embora a fase seja constante, $\phi = 0$.

4.3 Aplicação da IPPE na medida de condutividade térmica de sólidos

Dadârlat e colaboradores [Dadârlat et al., 1990] aplicaram a configuração IPPE para a investigação de materiais, onde assumiram na configuração o sensor termicamente fino e opticamente opaco e trabalhando no modo de corrente. A voltagem fotopiroelétrica torna-se

$$V = A k_s^{-1} \alpha_s^{1/2} L_p \omega^{1/2} \Gamma \exp(j\pi/4), \quad (4.3.1)$$

onde $A = pI_0/2\epsilon$ e onde p é o coeficiente piroelétrico do sensor e L_p é a sua espessura. I_0 é a irradiância da luz, ϵ a constante dielétrica do sensor, ω é a frequência de modulação da luz, e k_s , α_s são a condutividade e a efusividade térmicas da amostra (ou substrato), relacionadas pela expressão:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}. \quad (4.3.2)$$

Na Eq. (4.3.2) ρ e c representam a densidade e calor específico à temperatura constante. Na Eq. (4.1.1) Γ representa um parâmetro adimensional complexo cuja amplitude é dada por:

$$|\Gamma| = \frac{1}{1 + b_{gs}}, \quad (4.3.3)$$

onde

$$b_{gs} = \frac{e_g}{e_s} = \left(\frac{k_g \rho_g c_g}{k_s \rho_s c_s} \right)^{1/2}, \quad (4.3.4)$$

onde e_i , k_i , ρ_i e c_i são a efusividade térmica, condutividade térmica, densidade e calor específico para o meios $i = \{g, s\}$.

Portanto, considerando-se o termo adimensional apresentado na Eq. (4.3.3) e o termo para V_{CB} , a expressão para a voltagem fotopiroelétrica complexa da configuração IPPE de sensor fino e amostra grossa e opaca, torna-se

$$V(\omega, t) = \frac{p I_0}{2 k \varepsilon_0} (k_s \rho_s c_s)^{-1/2} L_p \omega^{1/2} \tau_E \exp(j\pi/4) \left(\frac{1}{b_{gs} + 1} \right) \exp(j\omega t). \quad (4.3.5)$$

Se a amostra utilizada for um metal, em que $b_{gs} \ll 1$, então, a amplitude do sinal fotopiroelétrico é representada pela expressão:

$$|V(\omega, t)| = B (k_s \rho_s c_s)^{-1/2}, \quad (4.3.6)$$

onde B é uma constante dependente das condições experimentais.

A amplitude do sinal fotopiroelétrico depende apenas do produto $k_s \rho_s c_s$ da amostra. Normalmente c_s e ρ_s são conhecidos. Para que o valor de k_s seja calculado, é necessário fazer-se uma calibração inicial do experimento através de um dado material, em que o produto $k\rho c$ seja conhecido previamente. Isto significa que o método pode ser usado para medir a condutividade térmica k de um material desconhecido.

Fisicamente, se uma amostra grossa está em bom contato térmico com um sensor piroelétrico fino, o calor desenvolvido no sensor fluirá para a amostra, reduzindo-se a temperatura na superfície do sensor. A variação de temperatura do sensor é relacionada com as propriedades térmicas da amostra de acordo com a Eq. (4.3.6).

Dadarlat e colaboradores aplicaram inicialmente a configuração IPPE para as amostras de *Ni*

e Fe , (o aparato foi previamente calibrado por Al) para que fosse demonstrada a habilidade do método em medir a condutividade térmica de materiais sólidos.

Capítulo 5 – O Modelo DSPPE

O presente capítulo aborda sem demonstração a configuração proposta por Pereira [Pereira, 1999], configuração formada por dois sensores ou DSPPE (*dual sensor photopyroelectric*) que integra os métodos SPPE e IPPE como uma configuração única. O modelo introduz uma nova metodologia para a determinação da difusividade e da efusividade térmicas, tornando-se mais conveniente a determinação desses parâmetros térmicos sem que nenhuma calibração seja feita *a priori*. A vantagem do processo é que se obtêm as informações para a mesma porção da amostra e nas mesmas condições experimentais (fonte de luz, equilíbrio térmico da eletrônica de modulação e detecção, condições ambientais no laboratório).

5.1 Configuração e equações da DSPPE

O modelo DSPPE consiste de um arranjo de planos composto por sensor 1 + amostra + sensor 2, com a onda eletromagnética incidente sobre o sensor 1. Isto corresponde a cinco planos: gás (g), sensor 1 (p_1), amostra (s), sensor 2 (p_2) e suporte traseiro (b). As informações térmicas serão obtidas simultaneamente através dos sensores 1 e 2, adotando-se um modelo unidimensional com a direção de interesse sendo a da onda eletromagnética incidente

perpendicular aos planos das camadas.

As seguintes convenções serão usadas para os índices dos parâmetros nas equações.

- Índice 1: refere-se ao sensor 1, aquele que recebe a incidência do feixe luminoso;
- índice 2: refere-se ao sensor 2;
- índice a: refere-se à amostra, localizada entre os sensores 1 e 2;
- índice g: refere-se ao meio gasoso localizado antes do sensor 1, em geral o ar;
- índice b: refere-se ao suporte traseiro localizado depois do sensor 2.

Na descrição e na análise do modelo DSPPE será considerado que os sensores estejam trabalhando em modo calorimétrico.

Considera-se que o sensor 1 de espessura L_1 é atingido de forma uniforme por uma onda eletromagnética monocromática de comprimento de onda λ , sendo que esta onda é modulada com uma frequência angular ω . O sensor 1 apresenta um coeficiente de absorção β_1 e um coeficiente piroelétrico p_1 , cujo sensor está em bom contato térmico com uma amostra de espessura L_s e coeficiente de absorção óptica β_s , sendo que, por sua vez, também está em bom contato térmico com o sensor 2 de espessura L_2 , coeficiente de absorção β_2 e coeficiente piroelétrico p_2 . O suporte traseiro b é considerado de espessura muito maior que a espessura da amostra e dos sensores; assim ele fica bem termicamente grosso e o calor será dissipado totalmente nele, não gerando nova camada de propagação do calor a ser considerada.

Em qualquer situação uma distribuição de calor vai se desenvolver em todos os meios envolvidos. No caso dos sensores, tal distribuição de calor produzirá um gradiente de temperatura fazendo com que uma diferença de potencial elétrica se apresente entre suas superfícies, devido ao *efeito piroelétrico*. Como os sensores possuem uma fina camada de um material condutor em sua superfície, cargas elétricas podem então ser detectadas e amplificadas, disponibilizando o sinal fotopiroelétrico.

Assim, a radiação da onda eletromagnética incidente é absorvida pelo sensor 1 e, dependendo do coeficiente de absorção óptica β_1 do mesmo, pode ou não ser transmitida para a amostra, que por sua vez, também dependendo do coeficiente de absorção óptica, pode ou não deixar passar radiação para o sensor 2, situação idêntica ao sensor 1 e amostra.

O dispositivo descrito anteriormente constitui a célula fotopiroelétrica do sistema de dois sensores (DSPPE) representada geometricamente na Fig. 5.1.

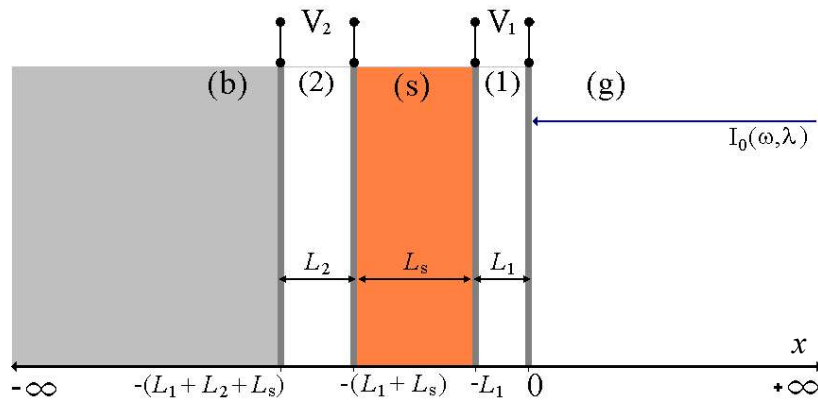


Fig. 5.1 – Geometria unidimensional da célula DSPPE.

Para determinar as equações que fornecem o sinal fotopiroelétrico é necessário resolver as equações diferenciais de difusão de calor em cada meio, aplicando-se as devidas condições de fronteira em cada interface entre os meios envolvidos. Com isso, obtém-se a equação de campo térmico. O modelo desenvolvido por Pereira usa somente as formas unidimensionais das equações de difusão de calor,

$$\frac{d}{dx^2} T_i - \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dt} T_i + \frac{G}{k} = 0. \quad (5.1.1)$$

O índice i corresponde a um dos meios envolvidos (1, 2, b, g ou s). Aplicando-se a equação de difusão calor aos meios envolvidos, encontrando-se as soluções complexas, e aplicando-se as devidas condições de continuidade de temperatura e as correspondentes condições de continuidade de fluxo de calor em todas as interfaces entre os meios determina-se as constantes que são importantes para a obtenção das temperaturas médias correspondentes aos sensores 1 e 2.

As equações gerais de tensões fotopiroelétricas complexas apresentam dependência muito complicada com os parâmetros ópticos e térmicos dos sensores e da amostra se nenhuma aproximação for imposta sobre as mesmas. Para que tais equações sejam usadas em situações práticas, deve-se impor condições sobre as propriedades ópticas e térmicas da amostra e sensores de maneira que essas equações tornem-se mais simples e, desse modo, consiga-se extrair informações das mesmas.

Se forem consideradas as situações de termicamente fina ou termicamente grossa, bem como as de opaca ou transparente para sensores e amostra, tem-se um número grande de combinações ou configurações (64 ao todo) que podem ser analisadas para a DSPPE. A maioria dessas configurações é de pouca utilidade em termos práticos. Desse modo, tais condições serão aplicadas somente para o caso bastante específico em que todos os meios envolvidos sejam:

Sensor 1 – opticamente opaco e termicamente fino, com $|r_1| \gg 1$;

sensor 2 – opticamente opaco e termicamente grosso, com $|r_2| > 1$;

amostra – opticamente opaca e termicamente grossa, com $|r_s| > 1$.

As reflexões das radiações térmicas ou ópticas nas interfaces não foram consideradas. O conjunto de condições indicadas é de fácil implementação experimental. Aplicando-se as condições impostas aos sensores e amostras e, considerando-se que os sensores sejam iguais em suas propriedades térmicas e ópticas (mesmo material piroelétrico), mas apresentando geometrias diferentes (espessuras e áreas das superfícies metalizadas), as equações finais de amplitudes de tensão e fases para o sistema DSPPE são apresentadas a seguir para os sensores 1 e 2.

5.1.1 Sensor 1

A amplitude da voltagem caracteriza-se como uma expressão dependente da frequência de modulação da radiação incidente e dos parâmetros térmicos e espessura do sensor. Além da

efusividade do gás, também deve ser considerada a constante de tempo da eletrônica de detecção.

A expressão correspondente à amplitude da voltagem do sensor 1 é apresentada na forma:

$$V_1 = A \frac{\sqrt{2\pi f}}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{el})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(e_g + e_s + e_1 \frac{\sqrt{\pi f}}{\alpha_1} L_1\right)^2 + \left(e_1 \frac{\sqrt{\pi f}}{\alpha_1} L_1\right)^2}}, \quad (5.1.2)$$

onde A é uma constante do experimento que depende da intensidade da radiação incidente, da resistência equivalente do sistema eletrônica de detecção e sensor, do coeficiente piroelétrico e da área referentes ao sensor 1. A definição desta constante é

$$A \equiv I_0 R_{el} A_1 p. \quad (5.1.3)$$

Assim como a amplitude, a fase também depende da frequência de modulação; dos parâmetros térmicos, coeficiente piroelétrico e espessura do sensor; efusividade do gás e constante de tempo da eletrônica de detecção. A expressão da fase correspondente ao sensor 1 é:

$$\phi_1 = -\tan^{-1} \left[\frac{e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1}{e_g + e_s + e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1} \right] - \tan^{-1}(2\pi f \tau_{el}) + \frac{\pi}{4}. \quad (5.1.4)$$

O termo e_s que aparece na amplitude e fase é o parâmetro térmico efusividade da amostra a ser determinado.

5.1.2 Sensor 2

A amplitude da voltagem do sensor 2 depende da frequência de modulação; da espessura do sensor 2; da constante de tempo da eletrônica de detecção referente ao sensor 2 e da efusividade do gás. Semelhante à constante A , a constante B depende das condições experimentais de intensidade incidente de radiação, coeficiente piroelétrico do sensor e resistência equivalente das resistências da eletrônica de detecção e resistência do sensor 2. Os parâmetros térmicos e

espessura referentes ao sensor 1 também são levados em conta na expressão da amplitude da voltagem do sensor 2. Portanto,

$$V_2 = B \frac{2}{L_2} \left(\frac{e_s}{e_1 + e_s} \right) \sqrt{\alpha_1} \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_{e2})^2}} \frac{1}{\sqrt{\left(e_g + e_s + e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1 \right)^2 + \left(e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1 \right)^2}} \exp \left(-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s \right), \quad (5.1.5)$$

onde

$$B \equiv I_0 R_{e2} A_2 p. \quad (5.1.6)$$

A expressão da fase para o sensor 2 é semelhante à da fase do sensor 1. Uma das diferenças apresenta-se na constante de tempo da eletrônica de detecção que é referente ao sensor 2. A outra diferença apresenta-se no terceiro termo, em que agora torna-se negativo e em função da frequência de modulação da intensidade de radiação incidente e em função da espessura da amostra. A equação da fase para o sensor 2 é representada na forma:

$$\phi_2 = -\tan^{-1} \left[\frac{e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1}{e_g + e_s + e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1} \right] - \tan^{-1} (2\pi f \tau_{e2}) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s. \quad (5.1.7)$$

Observa-se que o terceiro termo é o mesmo que aparece na exponencial da equação da voltagem, em que o parâmetro α_s é a difusividade térmica da amostra a ser determinada. Resumindo-se, as equações de amplitude e fase referentes ao sensor 1 determinam a efusividade da amostra e_s , enquanto que as equações do sensor 2 determinam a difusividade da amostra α_s . A partir desses parâmetros térmicos e considerando-se a expressão da condutividade térmica que relaciona a efusividade e a difusividade,

$$k = e \sqrt{\alpha}, \quad (5.1.8)$$

a configuração de dois sensores torna-se capaz de determinar a condutividade térmica da amostra

k_s em um único experimento sem precisar fazer uma calibração inicial. O intervalo de frequência de modulação da intensidade de radiação incidente em que pode ser aplicada a técnica DSPPE está restrito às frequências críticas dos sensores piroelétricos, em que

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi L^2}. \quad (5.1.9)$$

Assim, para uma dada varredura em frequência, a menor delas deve ser tal que o sensor 2 deve manter-se termicamente grosso, enquanto a maior deve estar abaixo da frequência crítica do sensor 1 para que este permaneça termicamente fino. Adicionado a isto, a amostra deverá manter-se em regime termicamente grosso. Tais condições podem ser completamente satisfeitas experimentalmente, se for considerado que materiais piroelétricos são encontrados comercialmente em uma larga variedade de espessuras e propriedades térmicas.

Pereira e colaboradores testaram a configuração DSPPE em temperatura ambiente nas amostras de água destilada e margarina (com diferentes percentuais de gorduras) e os resultados foram obtidos em boa concordância com a literatura [Pereira et al., 2001].

5.2 Simulações das equações DSPPE em óleo vegetal

Na presente seção serão analisadas as condições de medidas em que a configuração de dois sensores (DSPPE) pode ser aplicada na determinação dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade.

Considera-se a hipótese de um fluido ideal como amostra semelhante a um óleo vegetal (óleo de soja), com as seguintes propriedades térmicas conhecidas: condutividade térmica do óleo vegetal simulado $k_s = 0,23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, difusividade térmica $\alpha_s = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e efusividade térmica $e_s = 616 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [Dadârlat et al., 1996]. Este fluido ideal é submetido a uma simulação computacional com as equações da configuração de dois sensores na região de

freqüências 0-100 Hz. O objetivo dessas simulações é verificar a sensibilidade das equações referentes aos parâmetros térmicos de efusividade e difusividade.

As equações de amplitude e fase do sensor 1 ajustam o parâmetro de efusividade, enquanto que as do sensor 2, ajustam a difusividade da amostra. Inicialmente, simula-se uma variação para a efusividade térmica de $\pm 400 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ em todas as equações com o objetivo de observar-se os seus comportamentos. Em seguida será aplicada uma variação de $\pm 3\%$ no valor da efusividade para se verificar o comportamento e a sensibilidade dos gráficos simulados nas regiões de freqüência de 0-100 Hz.

Considera-se o meio gás sendo o ar, cuja efusividade térmica é $5,5 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$; os parâmetros térmicos dos sensores utilizados na simulação são referentes ao piroelétrico PVDF, em que a difusividade térmica é $5,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e a efusividade térmica é $559,4 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ [Mandelis e Zver, 1985]. As espessuras dos sensores 1 e 2 são $L_1 = 9 \text{ }\mu\text{m}$ e $L_2 = 110 \text{ }\mu\text{m}$. Afim de que os cálculos sejam simplificados considera-se as áreas de seção transversal $A_1 = A_2$, as resistências $R_{e1} = R_{e2}$, e constantes de tempo $\tau_{e1} = \tau_{e2}$.

Ao aplicar-se uma variação de cerca de 35% no valor da efusividade ($\pm 400 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) inicialmente nas equações de amplitude e fase da voltagem fotopiroelétrica do sensor 1, é observada uma variação brusca na intensidade da amplitude e na fase (aumentando ou diminuindo de intensidade) detectados pelo sensor 1. À medida que a efusividade diminui a amplitude da tensão fotopiroelétrica aumenta e vice-versa, obedecendo-se a equação correspondente. O gráfico em linha sólida representa a simulação para o valor de efusividade de $616 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. O gráfico em linha tracejada representa o valor de efusividade oscilando para menos, enquanto que o de linha pontilhada representa a simulação para o valor de efusividade oscilando para mais (Figs. 5.2 e 5.3).

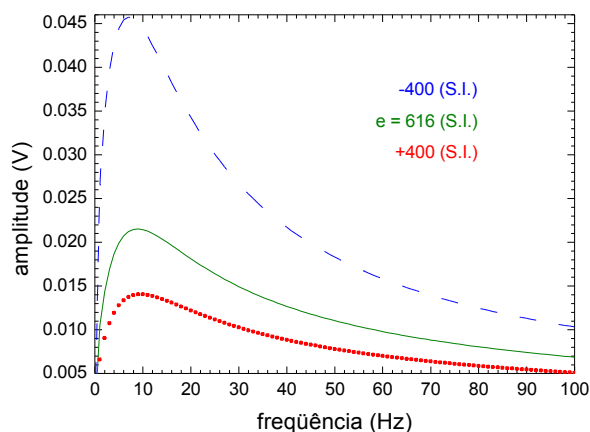


Fig. 5.2 – Simulação da amplitude fotopiroelétrica no sensor 1, para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W/mK}$.

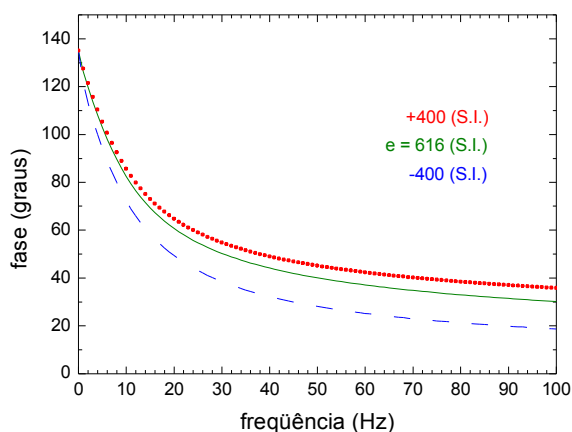


Figura 5.3 – Simulação da fase fotopiroelétrica no sensor 1, para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W/mK}$.

O comportamento dos gráficos simulados mostrados na Fig. 5.3 está coerente com a equação de fase para o sensor 1: quanto menor o valor de efusividade, maior o valor da fase detectada. Como a equação apresenta o sinal menos, então, os valores de fase em função da frequência tornam-se maiores negativamente. Pode-se prever que o inconveniente seja a sensibilidade do sinal diminuir em baixas frequências de modulação do sinal térmico, que, portanto, devem ser evitadas. Considerando-se agora uma variação sutil no valor de efusividade em 3% para uma região de frequência de 40-100 Hz. Nesta condição, o sinal da amplitude varia em média de 1,8%,

enquanto que a fase varia em 0,9%. Para a região de 0-40 Hz, a variação média percentual da amplitude é 2,3% e da fase é 0,4%. Mesmo na região de frequência mais baixa, a sensibilidade do sinal da amplitude acaba sendo superior à da fase. Isso pode significar que os ajustes dos dados experimentais tornam-se mais confiáveis pela equação da amplitude também em valores de frequências iniciados acima de 40 Hz. Torna-se conveniente lembrar que a amostra investigada aproxima-se do limite termicamente grosso ao limite termicamente fino quando em baixas frequências de modulação.

No sensor 2, o qual determina o ajuste para o parâmetro de difusividade, o gráfico gerado a partir da equação da amplitude é bem mais complicado de se analisar (Fig. 5.4).

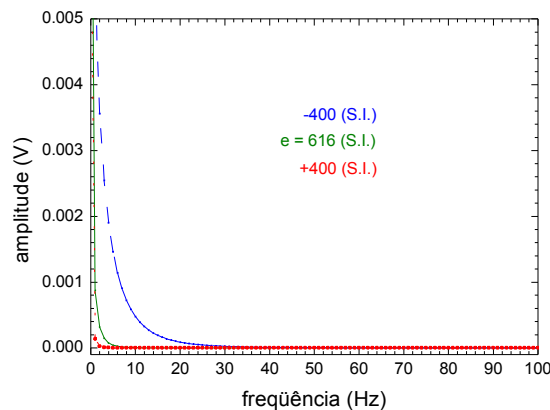


Fig. 5.4 – Simulações para um óleo vegetal hipotético de $k = 0,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a partir da equação de amplitude do sensor 2.

O gráfico da amplitude do sensor 2 além de ser difícil de se interpretar também é difícil de se medir alguma sensibilidade com relação à variação de 3% no valor da difusividade. Supõe-se que o sinal de amplitude do sensor 2 seja de baixa intensidade e de difícil detecção experimental. No caso da análise das simulações na equação da fase do sensor 2 que ainda é uma expressão complicada, as simulações dos termos da equação de fase serão inicialmente analisadas em partes separadas, depois, comparadas com as simulações da expressão completa. A equação da fase do sensor 2 possui três termos que poderão ser chamados de a , b e c , sendo esses termos:

$$a = -\tan^{-1} \left[\frac{e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1}{e_g + e_s + e_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} L_1} \right]; \quad (5.2.1)$$

$$b = -\tan^{-1} (2\pi f \tau_{e2}); \quad (5.2.2)$$

$$c = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} L_s. \quad (5.2.3)$$

O termo a possui dependência da efusividade da amostra, enquanto que o termo c possui dependência da difusividade da mesma. O termo b não possui dependência da efusividade e nem da difusividade, dependendo apenas da constante de tempo da eletrônica de detecção para o sensor 2 e da frequência de modulação. Logo, o termo b não é relevante para a análise das simulações. Para que seja dado o início da análise da equação de fase do sensor 2, considera-se as simulações feitas para os termos a e c (Fig. 5.5). Observa-se que as simulações para a e c possuem perfis diferentes, sendo que a atenuação da curva em a é apenas um pouco mais pronunciada que em c para frequências abaixo de 50 Hz.

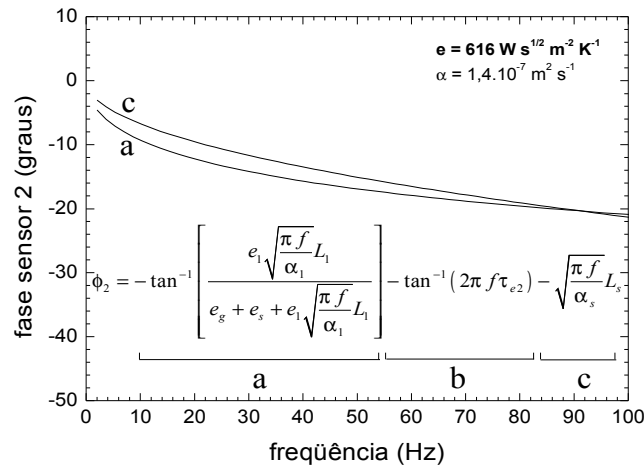


Fig. 5.5 – Simulações para os termos a e c da equação de fase do sensor 2 em uma amostra de óleo vegetal ideal.

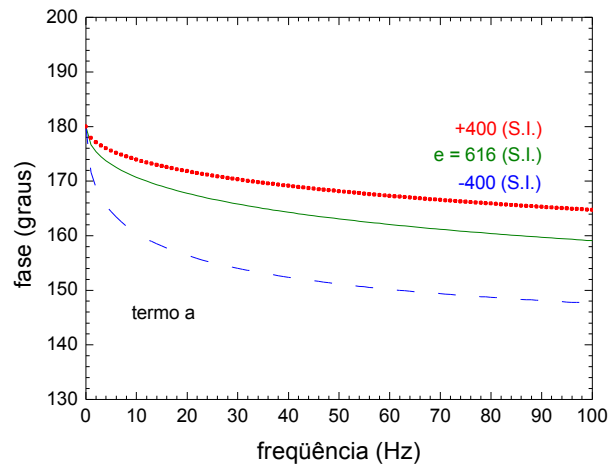


Figura 5.6 – Simulação para o termo a da equação de fase do sensor 2.

Agora considera-se a função gráfica referente ao termo a e simula-se uma oscilação arbitrária da efusividade térmica em $\pm 400 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, assim mostrada na Fig. 5.6. O gráfico em linha contínua representa a simulação para o valor de efusividade de $616 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. O gráfico em linha tracejada representa o valor de efusividade oscilando para menos, enquanto que o de linha pontilhada representa o valor oscilando para mais.

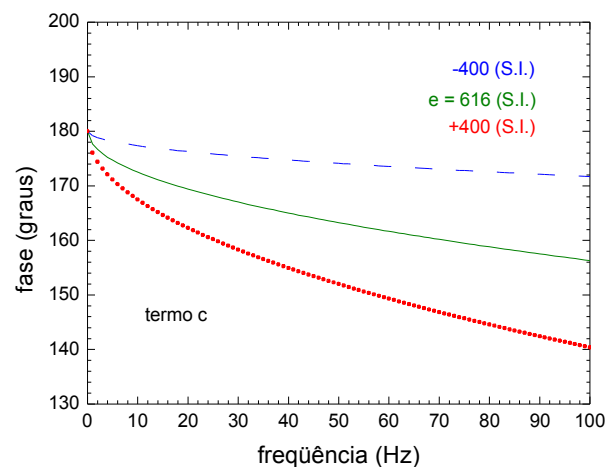


Fig. 5.7 – Simulações para o termo c da equação de fase do sensor 2.

Repete-se o mesmo processo para o termo c da equação de fase do sensor 2, assim mostrado na Fig. 5.7. Supõe-se que este termo seja menos sensível para baixos valores de frequência e

bastante sensível para a maior parte de valores de frequência na região entre 0 e 100 Hz.

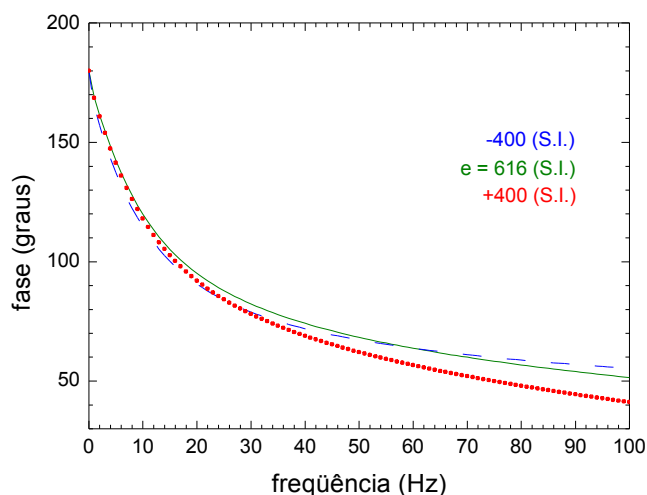


Figura 5.8 – Simulação para a equação (completa) de fase do sensor 2.

A próxima figura (Fig. 5.8) apresenta as simulações da equação (completa) da fase do sensor 2 na configuração DSPPE para uma amostra de óleo vegetal ideal. Observa-se que o comportamento para as simulações abaixo do valor de frequência de 40 Hz predomina o parâmetro térmico efusividade, enquanto que para valores de frequência acima de 40 Hz, predomina o parâmetro térmico difusividade.

Portanto, para uma amostra de óleo vegetal ideal, de condutividade térmica $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, efusividade térmica $616 \text{ W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, e difusividade térmica $1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, a região de frequência acima de 40 Hz (considerando uma faixa de 2-100 Hz) é a mais sensível e confiável para a medida do parâmetro térmico difusividade térmica.

Capítulo 6 – Célula capacitiva fotopiroelétrica

A célula capacitiva fotopiroelétrica é um dispositivo construído para medir sinais elétricos e térmicos de uma determinada amostra, em temperatura controlada (tais sinais podem ser medidos em temperaturas pré-estabelecidas, podendo-se eventualmente identificar possíveis regiões de transição de fase).

O objetivo proposto deste experimento é calcular através das medidas obtidas a constante dielétrica e as propriedades térmicas (difusividade, efusividade e condutividade) de amostras líquidas e pastosas. O presente capítulo está dividido em três seções: célula precursora de medidas simultâneas, configuração da célula capacitiva fotopiroelétrica e metodologia.

6.1 Célula precursora de medidas simultâneas

A célula precursora de medidas simultâneas ou célula de medidas simultâneas de propriedades elétricas e térmicas é um experimento antecessor à célula capacitiva fotopiroelétrica. Idealizada por Moreira e outros [Moreira et al., 2005], a célula de medidas simultâneas mede ao

mesmo tempo sinais elétricos e térmicos de uma mesma amostra, em função da temperatura.

6.1.1 Montagem experimental da célula de medidas simultâneas

A montagem experimental é o resultado da combinação de um capacitor de placas planas e paralelas com uma célula piroelétrica de configuração IPPE, sendo que uma das placas do capacitor é um sensor piroelétrico PVDF, $25\ \mu\text{m}$. A outra placa do capacitor é formada por uma base de alumínio (suporte traseiro) acoplada a um Elemento Peltier, o qual permite mudanças de temperatura (desde que o elemento esteja eletronicamente conectado a um controlador de temperatura).

O procedimento para a aquisição do sinal térmico é o mesmo da célula IPPE: a radiação modulada incide diretamente sobre o sensor, sendo que este gera o sinal fotopiroelétrico. O sinal elétrico (capacitância) é medido conectando-se uma ponte de capacitância às placas do capacitor.

A Fig. 6.1 apresenta a configuração geométrica da célula de medidas simultâneas, em que b é o suporte traseiro, s é a amostra, p é o sensor, e g é o gás (ar). I_0 é a intensidade da radiação incidente modulada. Os sinais elétrico (capacitância) e térmico (fotopiroelétrico) estão representados por C e V , respectivamente. O suporte traseiro, em que o Elemento Peltier está acoplado (não aparece na figura), e a parte interna metalizada do sensor (referência amostra) formam as placas do capacitor. A amostra a ser analisada é o próprio dielétrico do capacitor.

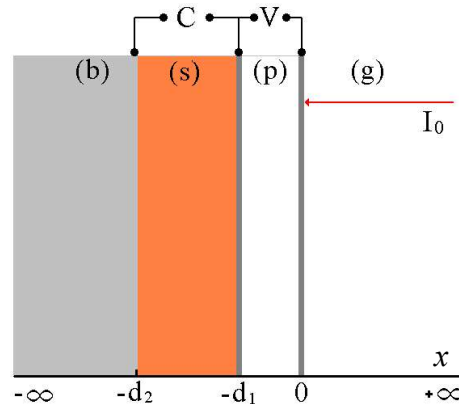


Fig. 6.1 – Geometria unidimensional da célula de medidas simultâneas.

6.1.2 Medidas com margarina

A amostra utilizada nos ensaios foi a margarina (sem sal, contendo aproximadamente 80% de gorduras), já que seu ponto de derretimento é bem conhecido (por volta de 37 a 40 °C). Os ensaios foram realizados em duas etapas: (1) medidas não-simultâneas e independentes realizadas em células capacitiva e fotopiroelétrica distintas; (2) medidas simultâneas realizadas na mesma célula. Todas as medidas foram feitas em função da temperatura. As Figs. 6.2 e 6.3 apresentam os resultados para as medidas separadas e simultâneas, respectivamente.

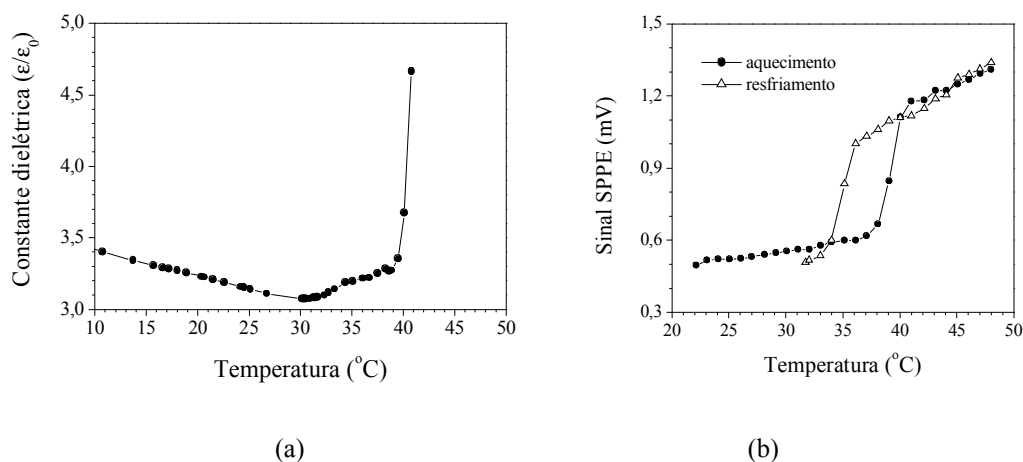


Fig. 6.2 – Medidas independentes: (a) sinal elétrico (constante dielétrica) e (b) sinal térmico em células distintas.

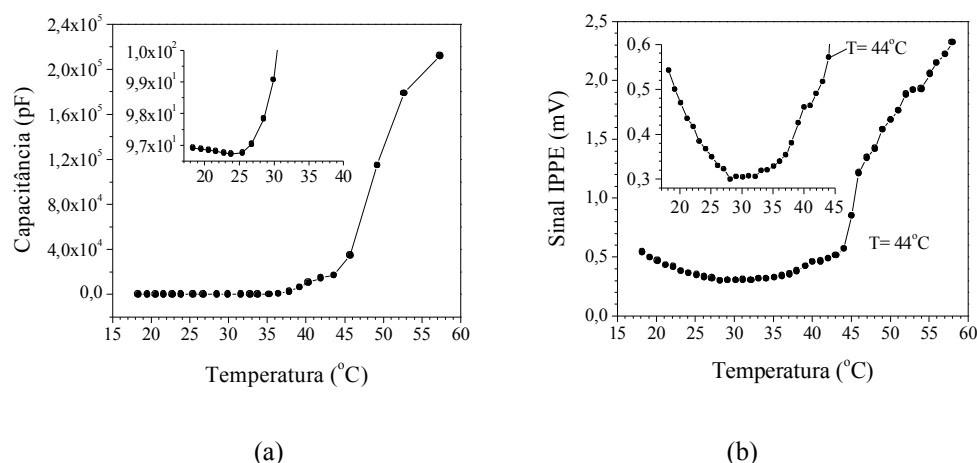


Fig. 6.3 – Medidas realizadas na mesma célula com amostra: (a) sinal elétrico, (b) sinal térmico.

A Figura 6.2 mostra os resultados em separado das medidas não simultâneas de constante dielétrica (Fig. 6.2a) e o sinal SPPE (Fig. 6.2b) para a margarina. A variação mais pronunciada em ambos os parâmetros são observados na faixa entre 30 °C e 45 °C, que é o intervalo onde ocorrem as variações estruturais sofridas na margarina.

O sinal térmico mostrado na Fig. 6.2b foi obtido utilizando-se uma célula fotopiroelétrica na configuração SPPE e dividindo-se o sinal da célula com a amostra pelo sinal com a célula vazia (o gráfico com a célula vazia não está apresentado), enquanto que o gráfico mostrado na Fig. 6.3b referente apenas ao sinal da célula com a amostra foi obtido pela configuração IPPE (os gráficos ampliados mostram com mais detalhes o comportamento da margarina antes da temperatura de derretimento).

A ponte RCL também mede impedância elétrica e corrente. Os resultados (não estão mostrados) para ambos os parâmetros confirmam a evidência para uma maior transformação na margarina dentro da faixa de 30 °C à 45 °C. Os dados coletados indicam que em temperaturas abaixo daquelas de maior transição o sistema se comporta como um isolante (elétrico) com uma impedância maior e corrente muito baixa.

Na faixa acima da temperatura associada com uma maior transição, o sistema se comporta como um resistor contendo baixa impedância e corrente alta. Por outro lado o sinal IPPE (Fig. 6.2b) mostra que a detecção de maiores transformações é viável. Esta figura também mostra que a reversibilidade altera o resfriamento da amostra; conclusões similares também podem ser esboçadas para os parâmetros elétricos.

Além do mais, a reversibilidade depende da máxima temperatura encontrada em um experimento em particular. Esses experimentos mostram que os parâmetros térmicos e elétricos são sensíveis à variações que ocorrem na amostra exposta a uma variação de temperatura.

Os resultados (Fig. 6.3) obtidos nas medidas simultâneas com o aparato experimental

combinado indicam a tendência similar àquela observada em separado, em medidas não simultâneas. A capacitância na Fig. 6.3a e o sinal IPPE na Fig. 6.3b mostram comportamentos completamente similares considerando a variação de temperatura. Os dados na Fig. 6.3a e 6.3b foram obtidos simultaneamente de uma mesma porção da amostra. Esta vantagem ganha significância quando o objetivo da investigação é estudar outros detalhes que estão associados com transições maiores. Os gráficos inseridos na Fig. 6.3 permitem a observação de detalhes adicionais tais como a menor perturbação originadas das mudanças nas cristalizações, diferenças de ponto de fusão de gorduras, início do processo que rompe as emulsões, mudanças na orientação dos dipolos da água durante coalescência, etc..

Os dados obtidos indicam que a configuração proposta aqui é útil para estudos detalhados de processos de fusão (que envolve o derretimento de gorduras, quebra de emulsão e a separação de água-óleo como processos majoritários) na margarina.

6.2 Configuração da célula capacitiva fotopiroelétrica

O modelo DSPPE [Pereira et al., 2001] adaptado à célula de medidas simultâneas de sinais elétrico e térmico [Moreira et al., 2005] abriu caminhos para a viabilidade e aperfeiçoamento da célula capacitiva fotopiroelétrica proposta neste trabalho. Dois sensores piroelétricos, opacos, planos e paralelos de mesma área de seção superficial e espessuras diferentes formam as placas do capacitor da célula, sendo que um deles é termicamente fino e o outro é termicamente grosso (as frequências de modulação devem ser tais que estas condições sejam cumpridas). Este último está apoiado em um suporte traseiro, o qual está isolado eletricamente. A Fig. 6.4 apresenta a configuração da célula capacitiva fotopiroelétrica, em que g é o meio gás (ar), 1 é o sensor termicamente fino, s é a amostra, 2 é o sensor termicamente grosso e b é o suporte traseiro.

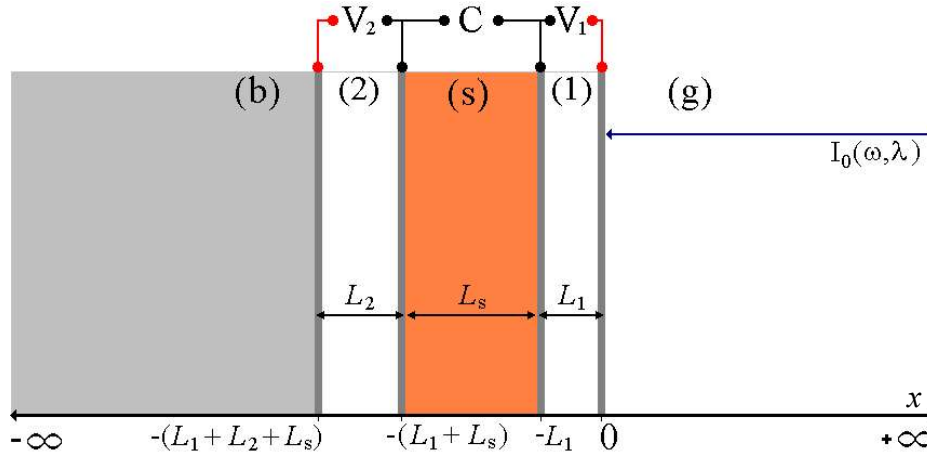


Fig. 6.4 – Configuração geométrica unidimensional da célula capacitiva fotopiroelétrica.

V_1 é o sinal fotopiroelétrico relativo ao sensor 1, enquanto V_2 é o sinal relativo ao sensor 2. A capacitância da célula é representada por C . As espessuras da amostra e dos sensores 1 e 2 são representadas por L_s , L_1 e L_2 . $I_0(\omega, \lambda)$ é a amplitude da radiação incidente da onda eletromagnética modulada (no caso, luz). Considera-se que a temperatura do suporte traseiro é controlável, e que o sistema formado pelos meios *suporte traseiro + sensor 2 + amostra + sensor 1* ficam na mesma temperatura.

A partir do sinal térmico do sensor termicamente fino e grosso e utilizando-se convenientemente as equações do modelo DSPPE (Capítulo 5), torna-se possível calcular a efusividade e difusividade térmica da amostra. A condutividade térmica da amostra é obtida combinando-se os resultados da efusividade e difusividade térmicas através da relação $k = e(\alpha)^{1/2}$. Fazendo-se uma calibração com a célula vazia – em que a geometria e as dimensões (área e a distância entre as placas) do capacitor são conhecidas – pode-se calcular a constante dielétrica relativa da amostra, através da Ponte RCL.

6.3 Metodologia

A célula capacitiva fotopiroelétrica é composta por: dois sensores piroelétricos de PVDF em forma de disco, com os mesmos diâmetros (15 mm) e espessuras diferentes (9 μm para o sensor

fino e $110\ \mu\text{m}$ para o sensor termicamente grosso. Ver Tabela 6.1); dois pares de fitas de alumínio de espessura $\sim 9\ \mu\text{m}$; um suporte de material eletricamente isolante; três peças cilíndricas de alumínio fundido, sendo que duas são as bases móvel e fixa, enquanto que a terceira forma uma mesa para sustentar todas as peças da célula; e um Elemento Peltier (ver Fig. 6.5).

Tabela 6.1 – Dados dos sensores de PVDF

parâmetros térmicos			espessura		frequência de corte	
α	e	k	L_1	L_2	f_1	f_2
$(10^{-8}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1})$	$(\text{W}\ \text{s}^{1/2}\ \text{m}^{-2}\ \text{K}^{-1})$	$(\text{W}\ \text{m}^{-1}\ \text{K}^{-1})$	(μm)		(Hz)	
5,4	559,4	0,13	9	110	1,5	212

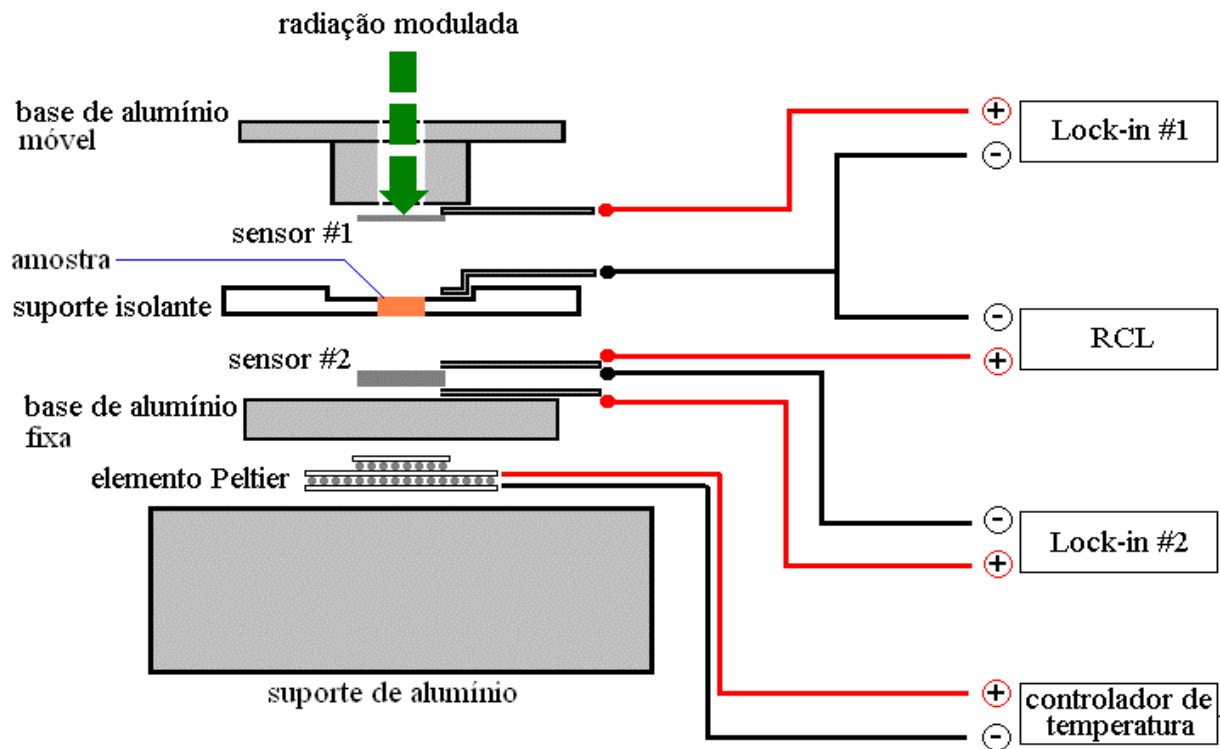


Fig. 6.5 – Vista explodida da célula capacitiva fotopiroelétrica.

As peças cilíndricas base móvel e suporte isolante elétrico são vazadas ao eixo por um orifício de $5\ \text{mm}$ de diâmetro para a passagem da radiação eletromagnética (base móvel) e onda térmica (suporte isolante). O espaçamento entre os sensores é determinado pelo suporte isolante

elétrico, que também determina a espessura da amostra ($500\ \mu m$), já que esta está localizada entre os sensores. O conjunto *base fixa+Elemento Peltier+mesa* formam o suporte traseiro (*backing*).

As fitas de alumínio são destinadas a fazer o contato elétrico do sensor com os fios condutores elétricos, sendo que o contato entre uma extremidade da fita de alumínio e uma das faces do sensor é feita por pressão, enquanto que o contato entre a outra extremidade da fita e o fio condutor elétrico é feito por conector tipo garra e parafusado. Películas de poli-etileno fazem o isolamento elétrico dos sensores termicamente fino e termicamente grosso das peças de alumínio.

Os equipamentos eletrônicos para a detecção dos sinais térmicos, elétricos e estabilização da temperatura são: dois amplificadores *Lock-in*, EG&G, modelo 7220; uma ponte RCL, Fluke Philips, modelo PM 6304; e um controlador de temperatura, modelo MTC-4050, que trabalha controlando a temperatura através de um Elemento Peltier, Wavelength, modelo TPE 2CP-040-065-31-17 TT, em conjunto com um termistor modelo TCS 620.

O termistor possibilita que o controlador de temperatura atue em duas faixas de temperatura: de $-35\ ^\circ C$ à $+28\ ^\circ C$ (corrente de $10\ \mu A$) e de $+6\ ^\circ C$ à $+69\ ^\circ C$ (corrente de $100\ \mu A$). Este dispositivo está acoplado no interior da base cilíndrica de alumínio fixa, através de um orifício que vai da aresta lateral do cilindro até o seu eixo central.

Resumidamente, o controle de temperatura funciona da seguinte maneira: o controlador de temperatura envia valor de tensão C.C. para o Elemento Peltier, fazendo com que este forneça (ou retire) calor à base fixa, e em seguida, o termistor acoplado à base envia o valor de temperatura da mesma para o controlador processar e registrar em seu mostrador.

O conjunto Elemento Peltier, base fixa, sensor grosso e amostra deveria possuir a mesma temperatura. No entanto, podem ocorrer perdas de calor entre a base fixa e a amostra. Para que a temperatura real na amostra fosse conferida, foi introduzido um termômetro eletrônico na face do sensor grosso que fica em contato com a amostra e em seguida fez-se uma varredura no

controlador de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+69\text{ }^{\circ}\text{C}$ (resolução de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) enquanto os valores do termômetro eletrônico eram conferidos. A diferença nas temperaturas foi corrigida por uma função linear.

A fonte de radiação utilizada nesse sistema foi obtida de um Laser Ar^+ , Spectra Physics, modelo 2017, trabalhando na linha de $514,5\text{ nm}$, e potência de 40 mW . A modulação da onda eletromagnética incidente foi feita utilizando-se um modulador acústico-óptico, Automates et Automatisives, modelo AA.MP-15.

Apenas a parte móvel (incluindo o sensor 1) da célula é removível para se permitir o depósito da amostra no interior da mesma. O restante da célula é totalmente fixa por parafusos eletricamente isolados. A radiação modulada atinge diretamente o sensor 1 (termicamente fino) que está em contato térmico com a amostra e esta em contato com o sensor 2 (termicamente grosso). A face superior do sensor 1 está pintada de preto para que a reflexão da onda incidente seja considerada zero e a absorção superficial de luz seja maximizada. Dois amplificadores seletivos (*Lock-in*) amplificam os sinais térmicos detectados por cada sensor, enquanto que os sinais elétricos são registrados pela ponte RCL, com sinal aplicado de $2,0\text{ V (A.C.)}$, 2 kHz (esta frequência foi escolhida por sofrer menos interferência dos harmônicos da frequência da rede de alimentação dos instrumentos eletrônicos, que é de 60 Hz). Para o cálculo da constante dielétrica relativa da amostra, o valor de capacitância da mesma é normalizado pelo valor de capacitância da célula vazia, isto é, com o ar.

Geralmente as medidas térmicas para a obtenção dos parâmetros efusividade e difusividade térmicas por detecção fotopiroelétrica em materiais pastosos devem ser efetivadas com bastante cuidado e sistematização devido a peculiaridade da amostra examinada, a qual deve estar em bom contato térmico com o sensor piroelétrico. Portanto, torna-se conveniente realizar ensaios com uma amostra de prova para a verificação da confiabilidade das medidas térmicas oriundas da célula fotopiroelétrica (não foi preciso realizar tal procedimento para o caso de medidas elétricas,

já que o procedimento para a obtenção da constante dielétrica é relativamente simples). Assim, utilizou-se uma amostra de margarina (sem sal, 80% de gordura) e os parâmetros efusividade e difusividade foram calculados a partir dos sinais térmicos em função da frequência, em temperatura ambiente (25 °C).

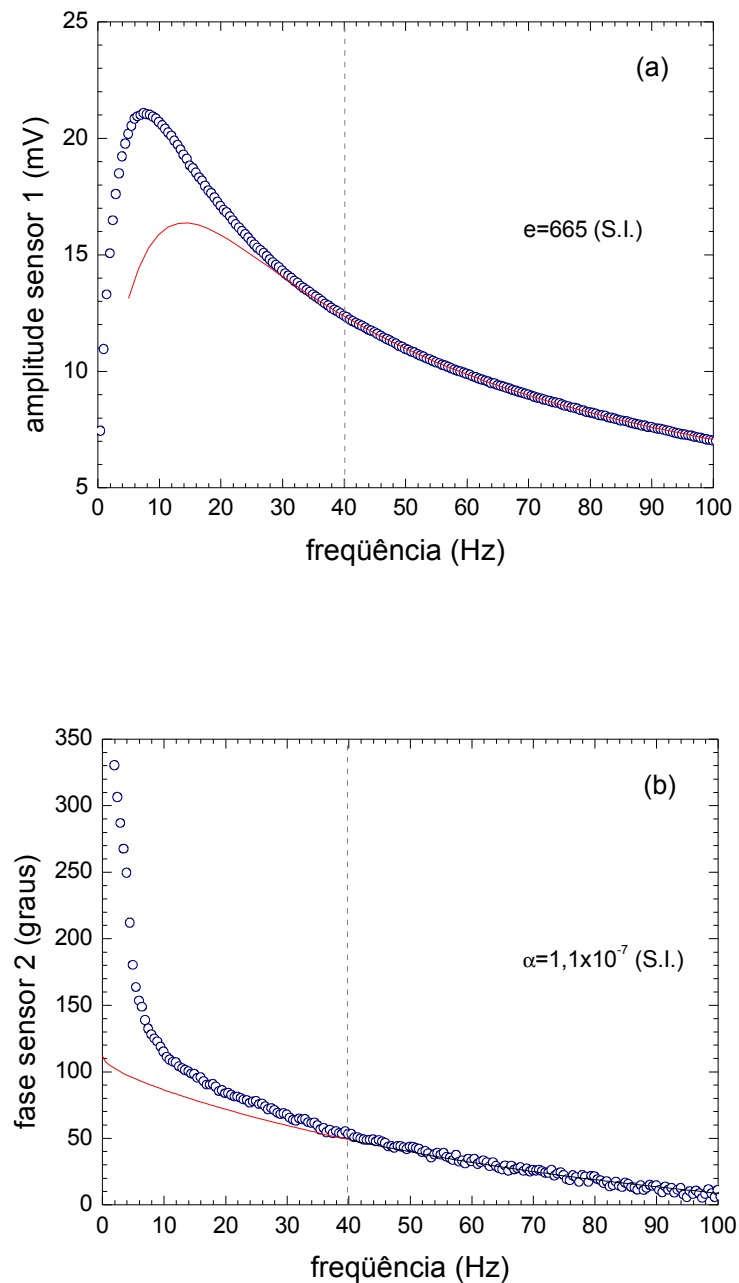


Fig. 6.6 – Parâmetros térmicos obtidos para uma amostra de margarina: (a) efusividade; (b) difusividade.

A Fig. 6.6 mostra os resultados experimentais comparados com as equações de ajuste. O ajuste da equação de amplitude do sensor 1 forneceu o valor de efusividade térmica e_s da amostra (Fig. 6.6a). Esse valor foi substituído na equação de fase do sensor 2, e após feito o ajuste da mesma aos dados experimentais, obteve-se o valor da difusividade térmica da amostra (Fig. 6.6b). A região no gráfico em torno de 60 Hz foi suavizada para se diminuir os ruídos da rede de energia elétrica. Na Fig. 6.6a, observa-se que os dados experimentais de medidas da amplitude do sensor 1 se ajustam melhor a partir de 30 Hz de frequência de modulação. Isto faz sentido, pois, significa que a amostra está se afastando do limite amostra fina. Os dados experimentais de medidas da fase do sensor 2 mostrados na Fig. 6.6b se ajustam muito bem para valores de frequência de modulação acima de 40 Hz, que é a faixa de frequência de maior sensibilidade para o parâmetro térmico difusividade, neste caso.

O programa utilizado para o controle de aquisição de dados dos sinais térmicos foi um software livre da Perkin Elmer, em linguagem Labview, varredura de frequência de 0 a 100 Hz, com intervalo de 10 s entre as aquisições, resolução de 0,5 Hz e constante de tempo de 2 s, resultando em um total de 200 pontos em uma varredura de aproximadamente 34 min.

Capítulo 7 – Materiais utilizados

As amostras estudadas com a metodologia da célula capacitiva fotopiroelétrica foram fornecidas pelo Laboratório de Óleos e gorduras (LOG), da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Tais amostras são constituídas por três óleos vegetais, algodão, palma e soja, compostas aos pares em proporções e métodos distintos. O **óleo de algodão**, derivado das sementes de *Gossypium hirsutum* (americano) ou *Gossypium barbadense* (egípcio), é um subproduto na elaboração da fibra. Existem referências históricas do uso da planta algodão como fonte de fibra, por volta do ano 3000 A.C. e a fábrica de algodão em 800 A.C.. Embora muitas sementes tenham sido utilizadas para produção de óleos medicinais, o algodão durante vários séculos foi considerado um produto de baixo valor.

A semente de algodão, após a remoção da fibra de algodão do caroço, ainda possui um pouco de fibra (*linter*) que está presa à casca. A porcentagem de *linters* é de 8 a 10% em relação ao peso do caroço e são compostas principalmente por celulose. Os *linters* contém 12,13% de fibras, 0,11% de óleo e 0,47% de proteína; as cascas contém 0,27% de óleo, 1,19% de proteína e 30,30% do restante; e o caroço contém 19,32% de óleo, 14,78% de proteína e 14,78% do restante.

O caroço do algodão é a maior parte da semente do algodão sendo que o óleo e a proteína

presentes em sua composição representam cerca de 30% cada um deles, em base seca. A semente inteira contém 15-24% de óleo e o caroço cerca de 30-38%. O óleo pode ser obtido por prensagem ou por métodos de extração com solvente. A qualidade do óleo e o conteúdo de ácidos graxos livres dependem em parte das condições climáticas durante o tempo que o algodão permanece no campo, após a colheita. Devido à variação das condições climáticas, a qualidade do óleo pode variar a cada ano, mesmo quando considerada uma mesma região.

O óleo de algodão bruto possui odor e sabor característicos e fortes devido à presença de gossipol, fosfolipídeos, esteróis, resinas, carboidratos e alguns pigmentos os quais são eliminados quase que totalmente durante o processo de refino. O óleo de algodão contém mais de 22% de ácido oléico, mais de 52% de ácido linoléico e um teor menor que 1% de ácido linolênico e o ácido palmítico compreende cerca de 24% dos ácidos graxos totais, apresenta também quantidades menores de outros ácidos graxos.

O **azeite de dendê** é o resultado do processo de extração rudimentar das frutas da palma (*Elaeis guineensis*). Nos processos modernos utilizados pelas indústrias, deles são extraídos o óleo de palma do mesocarpo ou polpa do fruto e o óleo (azeite) de palmiste, de sua amêndoa. Os cachos de dendê rendem em média 22% de óleo de palma, extraídos da polpa e 2% de azeite de palmiste, extraído da amêndoa. O óleo de palma contém 40% de estearina e 60% de oleina. A oleina é um glicerídeo com ótimas características para fritura, na cozinha doméstica e industrial. Resiste muito bem às altas temperaturas por períodos prolongados sem provocar oxidação, que é responsável pela formação de peróxidos e odores desagradáveis. A estearina pode ser utilizada diariamente na fabricação de gorduras industriais para confecção de bolos e biscoitos, como matéria prima de margarinas e gorduras para sorvete. Substitui ainda com vantagem o sebo na fabricação de sabões e sabonetes, porque é uniforme e desodorizada, enquanto o sebo é variável em impurezas, odores e qualidades, além de oscilar no preço durante a entressafra.

O **óleo de palma** contém um teor de gordura saturada de 51%, o que lhe confere a vantagem, sobre os outros óleos de não necessitar de hidrogenação. Do óleo de palma obtém-se ainda ácidos graxos e glicerina, emulsificantes e umidificantes, lubrificantes, cosméticos e explosivos. O mesmo é composto de vitamina E e ácidos graxos. O ácido graxo linoléico está presente na proporção de 10%. O óleo de palma pode ser misturado em óleo diesel na proporção de 20% em motores comuns.

O **feijão soja** (*glycine max*) é um dos mais antigos produtos agrícolas que o homem conhece. Na atualidade, o soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O Óleo de soja, surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja, tornou-se um dos maiores líderes mundiais no mercado de óleos. Suas propriedades são ímpar, sendo indicado para um vasto número de aplicações, tais como: preparação de assados, margarina, óleo para salada, maionese etc..

A Tabela 7.1 apresenta as gorduras monoinsaturada, saturada e poliinsaturada (ácido linoléico e linolênico) presentes nos óleos de algodão, palma e soja [Moretto e Fett, 1998].

Observa-se que o maior percentual de gorduras monoinsaturada e saturada está presente no óleo de palma, embora, dos três é o que possui menor percentual de ácido linoléico (gordura poliinsaturada). O ácido linolênico está presente apenas no óleo de soja.

Tabela 7.1 – Comparação de gorduras alimentares entre os óleos de algodão, palma e soja.

Óleos	Gordura monoinsaturada (%)	Gordura saturada (%)	Gordura poliinsaturada (%)	
			ácido linoléico	ácido linolênico
algodão	19	27	54	...
palma	39	51	10	...
soja	24	15	54	7

As diferentes combinações em pares de componentes (algodão, palma e soja) acrescidas de diferentes proporções e métodos de síntese formam um total de oito amostras. Os métodos de síntese das amostras foram dois: mistura e interesterificação.

Pelo método de mistura não há modificação química dos componentes. Pelo método de interesterificação, ocorre a formação de novos triglicerídeos e novas propriedades organolépticas, físicas e químicas são adquiridas. Este método de modificação de lipídeos é usado como método alternativo à hidrogenação de óleos vegetais para a produção de margarinas e similares, como alternativa às gorduras trans.

A Tabela 7.2 mostra a proporção e síntese dos componentes das oito amostras e seus respectivos códigos de identificação adotados para as medidas de caracterização térmica e elétrica. A gordura de palma é totalmente hidrogenada. Tais medidas foram obtidas para as oito amostras em temperatura ambiente e em função da temperatura (25-55 °C), que serão apresentadas no próximo capítulo.

Tabela 7.2 – Componentes, síntese, proporção e código de identificação das amostras.

componentes	síntese	proporção	código de identificação
algodão, palma	interesterificação	60% e 40%	api6040
		65% e 35%	api6535
	mistura	60% e 40%	apm6040
		65% e 35%	apm6535
soja, palma	interesterificação	50% e 50%	spi5050
		55% e 45%	spi5545
	mistura	50% e 50%	spm5050
		55% e 45%	spm5545

Capítulo 8 – Resultados da metodologia para as amostras de gorduras vegetais

A metodologia apontada no Capítulo 6, célula capacitiva fotopiroelétrica (6.2 e 6.3), foi aplicada às oito amostras indicadas na Tabela 7.2. A Figura 8.1 mostra os ajustes dos parâmetros térmicos e_s e α_s para a amostra spi5050 (soja, palma, 50%-50%, interisterificação). Os gráficos representam medidas térmicas em função da frequência (0-100 Hz, 25 °C) e medidas térmicas e elétricas em função da temperatura (25-55 °C).

A Fig. 8.1a apresenta o gráfico dos dados experimentais dos sinais fotopiroelétricos em função da frequência de modulação da radiação laser incidente (0-100 Hz, 0,5 Hz de resolução), obtidos em temperatura ambiente (25 °C) correspondentes à amplitude da voltagem piroelétrica do sensor 1 (em mV), comparado com o gráfico da simulação computacional [Eq. (5.1.2)] para este sensor. O parâmetro efusividade térmica e_s calculado para a amostra investigada (spi5050) e mostrado na figura correspondente foi obtido pelo ajuste da equação de amplitude da voltagem do sensor 1 [Eq. (5.1.2)] aos dados experimentais.

Os gráficos mostrados na Fig. 8.1b correspondem aos dados experimentais obtidos a partir

do sinal de fase térmica da amostra detectado pelo sensor 2 comparados com a simulação computacional para a fase térmica deste sensor, sob as mesmas condições de temperatura e variação de frequência de modulação[Eq. (4.1.7)]. O ajuste dos dados experimentais ao perfil do gráfico de simulação computacional resulta na obtenção do parâmetro difusividade térmica da amostra (este parâmetro também está mostrado na figura referente ao gráfico dos sinais de fase térmica detectados pelo sensor 2).

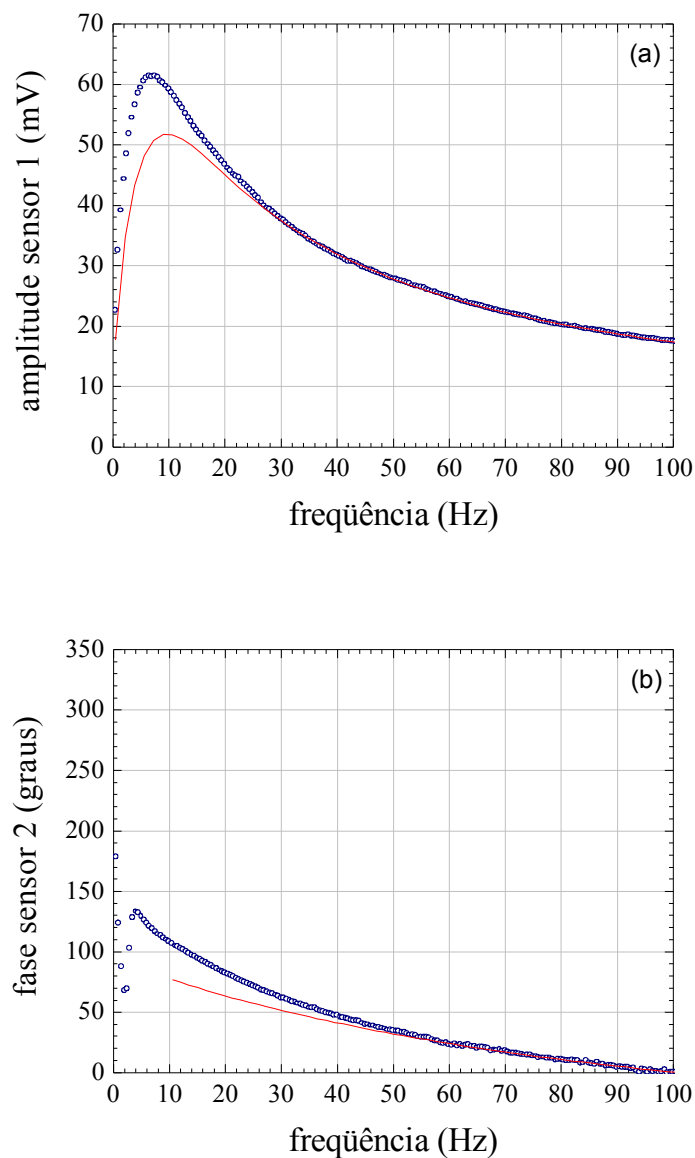


Fig. 8.1 – Resultados térmicos experimentais obtidos para a amostra spi5050: (a) efusividade; (b) difusividade.

Os dados experimentais referentes às medidas térmicas de amplitude da tensão piroelétrica detectados pelo sensor 1 (Fig. 8.1a) têm um melhor ajuste aos dados simulados para valores de frequência de modulação acima de 20 Hz. Analisando-se o gráfico referente aos dados experimentais da fase térmica detectados pelo sensor 2 (Fig. 7.1b), observa-se que os mesmos se ajustam melhor aos dados simulados em frequências acima de 40 Hz. Esses mesmos comportamentos foram observados para a amostra de margarina utilizada para a verificação da funcionalidade das medidas dos sinais térmicos da célula capacitiva fotopiroelétrica, vista anteriormente no capítulo 5, seção 5.3.

Foi sugerida como a região mais segura ao ajuste dos valores de frequência de modulação a região acima de 30 Hz referentes aos dados detectados pelo sensor 1, pois a amostra estaria se aproximando cada vez mais da configuração de amostra grossa. A região de frequência de modulação acima de 40 Hz para os valores dos sinais de fase térmica detectados pelo sensor 2 foi considerada a mais adequada para se efetuar o ajuste do parâmetro difusividade térmica da amostra, pois é a região em que a equação da fase térmica do sensor 2 possui maior sensibilidade para a detecção da difusividade térmica de amostras de óleos e gorduras vegetais, conforme foi discutido anteriormente nas simulações apresentadas na seção 5.2 do capítulo 5.

Para que um meio seja considerado termicamente grosso ou termicamente fino em relação a uma onda térmica que o percorre é preciso verificar sua dependência com o meio e a frequência da onda. O limite para a frequência de modulação crítica (ou de corte) da onda térmica (limite do regime térmico do meio) é diretamente proporcional à difusividade térmica do meio e inversamente proporcional ao quadrado da espessura deste meio, ou seja, a frequência crítica é representada pela expressão $f = \alpha / (\pi L^2)$. O sensor 1 (PVDF, 9 μm de espessura) permite uma variação da frequência modulada até 212,2 Hz dentro dos limites de sensor fino, enquanto que o sensor 2 (PVDF, 110 μm de espessura) é considerado grosso para frequências de modulação

acima de 1,4 Hz.

A medida da capacitância elétrica da célula com o seu dielétrico substituído pela amostra foi feita conectando-se uma ponte RCL às faces internas dos sensores 1 e 2, ou seja, conectando-se os condutores de medida do sinal elétrico com as placas do capacitor da célula (faces dos sensores em contato com a amostra).

A constante dielétrica relativa da amostra $\varepsilon/\varepsilon_0$ foi obtida ao normalizar-se a capacitância da célula preenchida pela amostra com a capacitância da célula vazia. A ponte utilizada na medida opera no modo C.A., e a frequência do sinal elétrico adotada foi de 2 kHz. Nesta frequência os ruídos dos harmônicos da frequência da rede de energia elétrica estavam bastante atenuados, os quais resultaram em uma variação do valor da constante dielétrica relativa da amostra de apenas $\pm 0,005$. A normalização com a célula vazia é bastante conveniente para que se elimine facilmente as capacitâncias espúrias oriundas dos fios condutores elétricos conectados à ponte RCL.

Os procedimentos de medidas tomados para a amostra de gordura vegetal spi5050 também foram realizados para as demais amostras, em temperatura ambiente. A Tabela 8.1 apresenta os valores de efusividade térmica e , difusividade térmica α , condutividade térmica k e constante dielétrica relativa $\varepsilon/\varepsilon_0$ obtidas para todas as oito amostras de gorduras vegetais na temperatura ambiente.

Tabela 8.1 – Efusividade, difusividade, condutividade térmica e constante dielétrica relativa das amostras.

amostra	e ($\text{W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)	α ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	k ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\varepsilon/\varepsilon_0$ ($\pm 0,005$)
api6040	547 (± 3)	10,0 ($\pm 0,2$)	0,173 ($\pm 0,003$)	1,115
apm6040	360 (± 3)	10,7 ($\pm 0,3$)	0,118 ($\pm 0,003$)	1,230
api6535	465 (± 4)	10,1 ($\pm 0,2$)	0,148 ($\pm 0,003$)	1,090
apm6535	363 (± 3)	10,8 ($\pm 0,2$)	0,119 ($\pm 0,002$)	1,230
spi5050	592 (± 5)	10,2 ($\pm 0,1$)	0,189 ($\pm 0,002$)	1,055
spm5050	397 (± 6)	10,8 ($\pm 0,0$)	0,130 ($\pm 0,002$)	1,170
spi5545	594 (± 5)	10,2 ($\pm 0,3$)	0,190 ($\pm 0,004$)	1,087
spm5545	396 (± 2)	11,0 ($\pm 0,1$)	0,131 ($\pm 0,001$)	1,220

As amostras estão classificadas em pares de mesmos componentes e proporções, porém, métodos de síntese diferentes. Isto permite comparar os métodos de modificação de gorduras vegetais em processos de misturas associativas ou não, no caso com ou sem interesterificação.

Considera-se que o método de síntese de gorduras por mistura não altera as propriedades químicas e físicas dos componentes das amostras, isto é, as características físicas e químicas dos componentes são as mesmas antes e depois da mistura. As propriedades físicas das misturas não associativas devem, então, ser computadas como uma média ponderada dos valores de cada componente sendo os pesos as respectivas concentrações. No caso de processo de interesterificação há associação molecular e as propriedades físicas dependerão dos novos compostos e não seguirão comportamento linear com as concentrações dos componentes.

Em geral, o resultado obtido para as amostras interesterificadas apresentam um valor de efusividade em torno de 45% maior que para as amostras de mistura não associativa. No caso das amostras de algodão+palma, o valor a mais está em torno de 40,0%, enquanto que nas amostras de soja+palma, é em torno de 50%. As diferenças nos valores de difusividade térmica não foram significativas. Para a condutividade térmica, as amostras interesterificadas também apresentaram um valor cerca de 40% maior que as amostras de mistura, sendo que nas amostras algodão+palma o valor é de 33% enquanto que nas amostras soja+palma o valor é 46%.

Nas medidas de constante dielétrica relativa das amostras, os valores obtidos para as amostras interesterificadas apresentaram em média um valor 10% menor que nas amostras de misturas não associativas. Isto significa que os componentes das amostras após o processo de interesterificação apresentam propriedades térmicas e elétricas bem diferentes em relação àquelas antes do processo. A efusividade térmica é uma característica do material, sendo esperada a diferença desses valores entre as amostras de mistura e interesterificadas, pois, os resultados dessas sínteses originam amostras diferentes, embora compostas pelos mesmos componentes.

iniciais. A comparação dos resultados das amostras em função da concentração dos componentes não indicam diferenças significativas dadas as pequenas variações de concentração utilizadas no nosso sistema de amostras.

Além da temperatura ambiente também foram realizadas as medidas de amplitude e fase dos sinais térmicos referentes ao sensor 1 e da constante dielétrica relativa das amostras em função da temperatura, variando-se o sistema de 25 °C à 55 °C. A resolução da temperatura utilizada como passo foi de 1,0 °C, sendo esta suficiente para o propósito das medidas em função da temperatura.

Nas medidas de amplitude e fase dos sinais térmicos foi selecionado o valor de frequência de modulação fixa em 10 Hz por fornecer grande intensidade dos sinais. Neste valor de frequência as amostras são consideradas grossas e o sensor 1 é considerado fino. Os sinais térmicos de amplitude e fase também poderiam ser detectados pelo sensor 2, mas o objetivo das medidas em função da temperatura é apenas identificar a região em torno do ponto de fusão para cada amostra investigada, além disso o sinal do sensor 2 é sempre mais fraco.

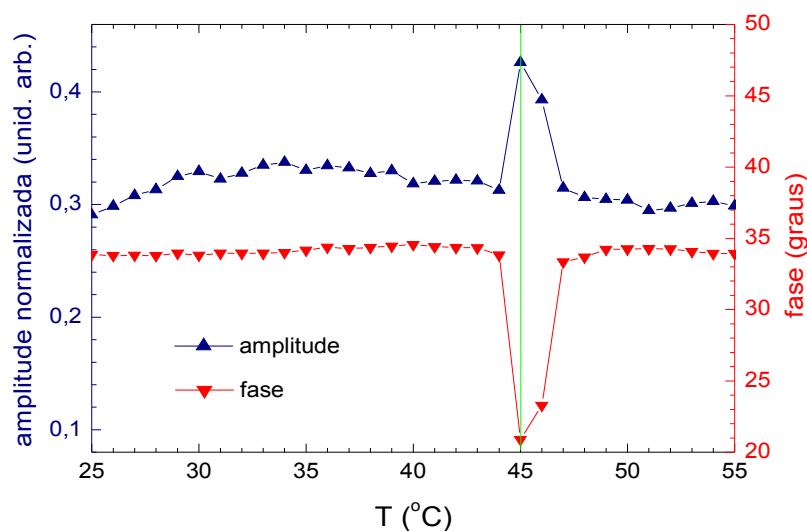


Fig. 8.2 – Gráficos da amplitude normalizada e da fase dos sinais térmicos detectados pelo sensor 1 para a amostra spi5050, com a variação de temperatura de 25 °C à 55 °C e frequência de modulação de 10 Hz.

A Fig. 8.2 apresenta os gráficos de amplitude e fase dos sinais térmicos detectados pelo sensor 1, em função da temperatura (de 25 °C à 55 °C), obtidos para a amostra spi5050. Os valores de amplitude dos sinais térmicos detectados foram normalizados pelos valores medidos em função da temperatura com a célula vazia. A região do ponto de fusão com perfil bastante definido contém o valor de temperatura do ponto de fusão (indicado pela reta vertical) conhecido previamente pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN [Becker-Almeida, 2008]. Embora os gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos modulados em 10 Hz quando obtidos em função da temperatura apresentem perfis bem definidos para a região do ponto de fusão desta amostra, o mesmo não acontece para a amostra de mistura de mesmos componentes e proporção.

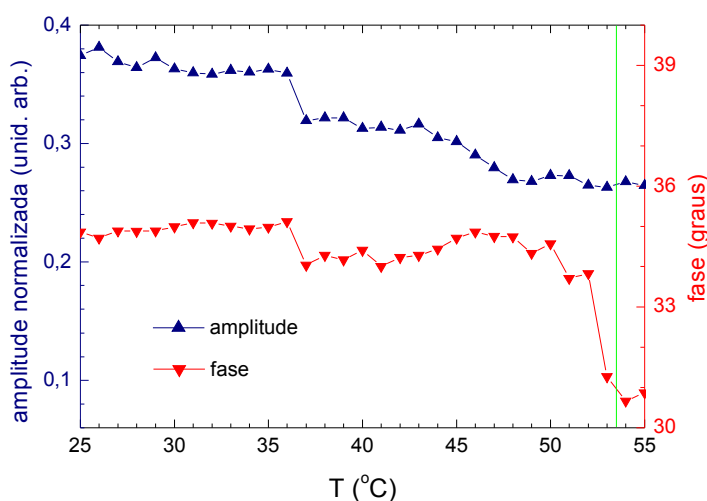


Fig. 8.3 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra spm5050.

O gráfico correspondente à amostra de mistura dos componentes soja+palma na proporção de 50/50 está apresentado na Fig. 8.3. Observa-se que a região do ponto de fusão é mais nítida no perfil do gráfico da fase que no gráfico de amplitude de sinal térmico.

Os gráficos mostrados nas Figs. 8.4 e 8.5 são referentes aos sinais de amplitude e fase em função da temperatura para as amostras de componentes algodão+palma na proporção de 60/40

em interesterificação e mistura, respectivamente. Mais uma vez, a região do ponto de fusão das amostras apresenta-se com melhor definição para os gráficos de fase dos sinais térmicos, embora a amplitude para a amostra interesterificada do gráfico da Fig. 8.4 possua um perfil da região do ponto de fusão razoavelmente definida.

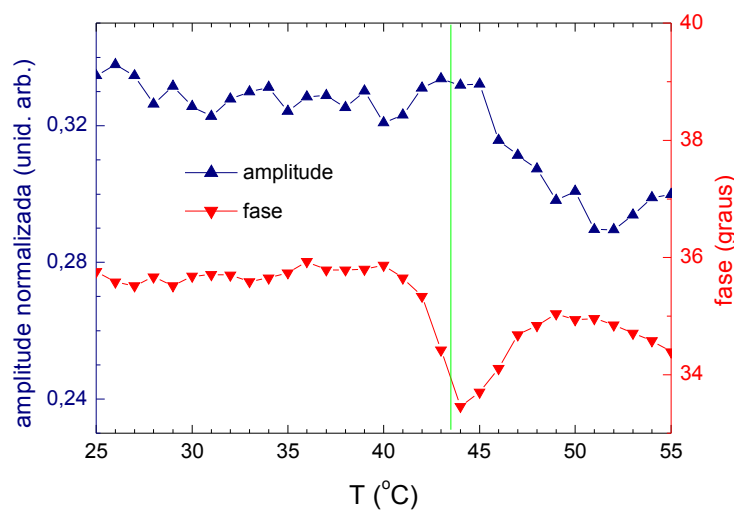


Fig. 8.4 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra api6040.

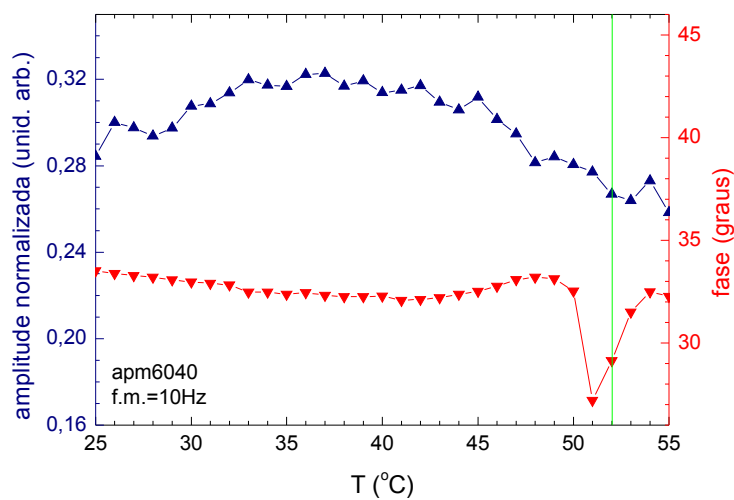


Fig. 8.5 – Gráficos de amplitude normalizada e fase dos sinais térmicos para a amostra apm6040.

Nas medidas elétricas, o gráfico com os valores da constante dielétrica relativa da amostra foi obtido utilizando-se a ponte RCL ajustada na frequência de 2 kHz e voltagem de 2,0 V (modo de corrente C.A.). Os valores de capacitância da célula vazia necessários para o cálculo das constantes dielétricas relativas das amostras também foram obtidos em função da temperatura. Esse procedimento foi tomado para que fossem eliminadas possíveis flutuações nos valores de capacitância espúria, as quais poderiam influenciar nos resultados finais obtidos.

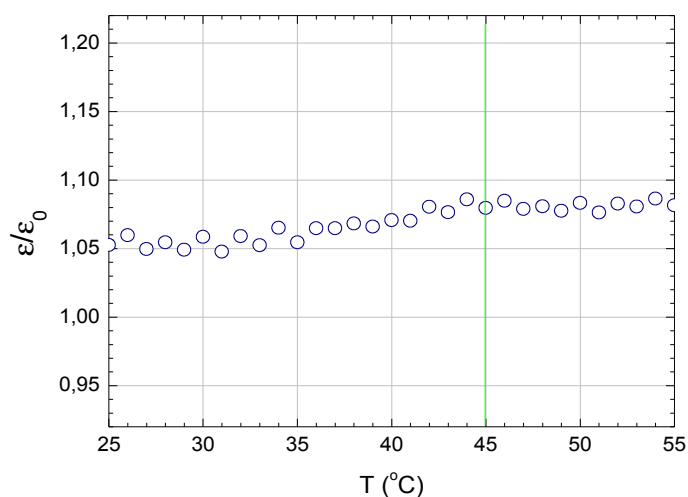


Fig. 8.6 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra spi5050, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C. A frequência do sinal da ponte RCL foi ajustada em 2 kHz.

A Fig. 8.6 apresenta o gráfico dos valores da constante dielétrica relativa da amostra spi5050 obtidos a partir das medidas elétricas de capacitância da amostra em função da variação de temperatura (de 25 °C à 55 °C), na frequência de 2 kHz da ponte RCL. Os valores medidos foram obtidos durante o processo das medidas de amplitude e fase térmicas detectadas pelo sensor 1. A constante dielétrica relativa foi obtida a partir da razão entre a capacitância medida na célula com a amostra pela capacitância medida com a célula vazia. As capacitâncias medidas na célula com ou sem amostra foram da ordem de nanofarads, sendo que esses valores apresentavam sensibilidade à presença de objetos ou pessoas em suas proximidades (em um raio de 2 m).

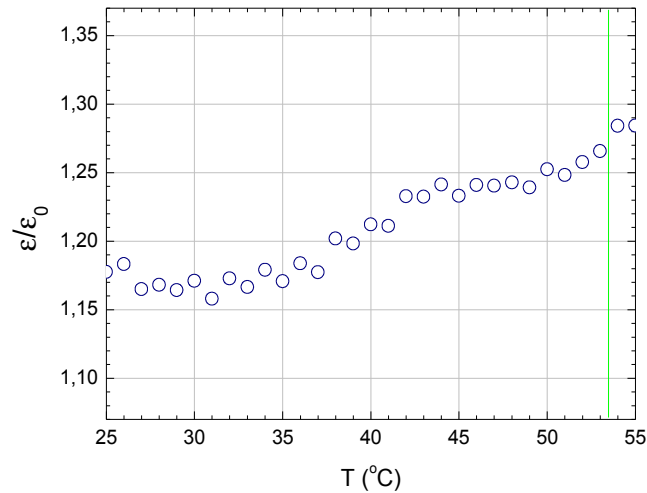


Fig. 8.7 –Gráficos de medidas da constante dielétrica para a amostra spm5050, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C.

A Fig. 8.7 apresenta o gráfico da constante dielétrica em função de uma variação de temperatura entre 25 °C e 55 °C. Comparando-se a variação entre os sinais elétricos de cada amostra em função da temperatura até a região do ponto de fusão de cada uma delas, observa-se que a amostra spm5050 (mistura) sobre um acréscimo de aproximadamente 10% em sua constante dielétrica relativa, enquanto que na amostra spi5050 a variação é em torno de 3%.

As Figs. 8.8 e 8.9 apresentam os gráficos da constante dielétrica relativa em função da temperatura para as amostras api6040 e apm6040. Observa-se que o comportamento da constante dielétrica relativa de cada amostra variando com a temperatura de 25 °C até os seus respectivos pontos de fusão é similar ao descrito anteriormente para as amostras spi5050 e spm5050 (Figs. 8.6 e 8.7). O acréscimo da constante dielétrica relativa na faixa de temperatura especificada para a amostra api6040 (interesterificação) é por volta de 4%, enquanto que para a amostra apm6040 (mistura) o acréscimo é cerca de 8%. Em geral, os valores da constante dielétrica relativa das amostras de componentes associados por mistura são superiores aos de amostras de componentes associados por interesterificação tanto em temperatura ambiente quanto no ponto de fusão.

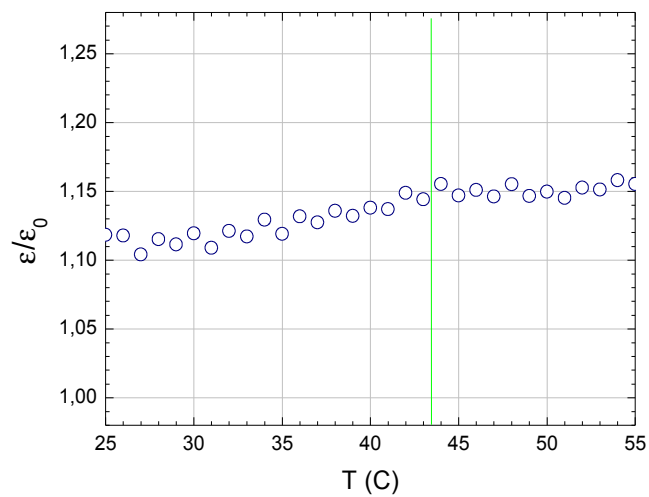


Fig. 8.8 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra api6040, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C.

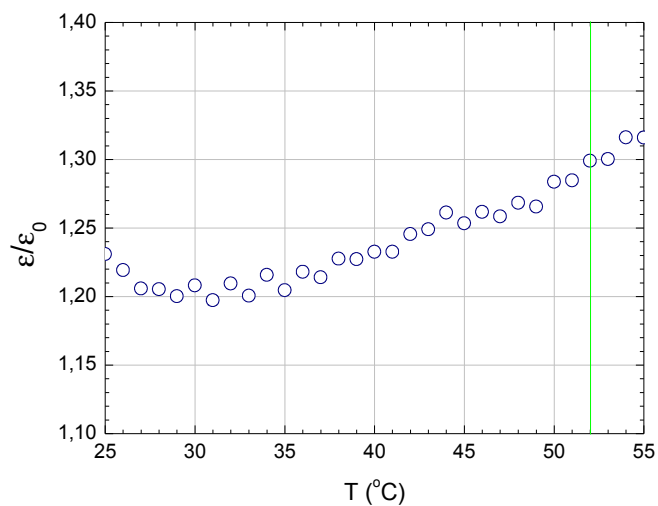


Fig. 8.9 – Gráficos de medidas da constante dielétrica relativa para a amostra apm6040, em função da variação de temperatura de 25 °C à 55 °C.

Comparando-se os gráficos das medidas térmicas e elétricas em função da temperatura de 25 °C à 55 °C para as amostras investigadas, observa-se que as medidas térmicas (amplitude e fase

normalizadas) apresentam com mais nitidez a região de temperatura em que ocorre o ponto de fusão do que as medidas elétricas, isto é, os sinais térmicos são mais sensíveis à variação de temperatura que os sinais elétricos neste caso. Dos sinais térmicos, a fase é a mais estável antes da região de maior oscilação de sinal durante a varredura de temperatura.

O gráfico das constantes dielétricas relativas obtidas a partir das medidas de capacitância das amostras não apresenta com clareza ou definição se o ponto de fusão da amostra poderia ser localizado em alguma faixa de temperatura. No caso da amostra spi5050, os valores de constante dielétrica relativa aparentam alguma estabilidade para as temperaturas de 25 °C até por volta de 33 °C. Acima desse valor a constante dielétrica apresenta um aumento suave até cerca de 45 °C quando sugere ter alcançado nova região de estabilidade.

Pelos gráficos das medidas térmicas, o ponto de fusão da amostra spi5050 está localizado entre as temperaturas de 44 °C e 47 °C. Os resultados das medidas térmicas em função da temperatura obtidos para as outras amostras também foram classificados em regiões de temperatura que contém o ponto de fusão para cada amostra analisada.

Essas regiões de temperatura identificadas através do uso da célula capacitiva fotopiroelétrica [desenvolvida no Laboratório do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética (GFRM) – IFGW] foram comparadas com os valores de ponto de fusão aproximados previamente identificados no Laboratório de Óleos e Gorduras (LOG) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA, Unicamp). Tais resultados estão mostrados na Tabela 8.2.

É observado na Tabela 8.2 que as regiões de temperatura identificadas para as amostras de gorduras vegetais (ver coluna representada pela sigla IFGW) estão coerentes para a maioria delas se comparadas com os valores aproximados do ponto de fusão identificados no Laboratório de Óleos e Gorduras (FEA).

Tabela 8.2 – Ponto de fusão aproximado das amostras.

amostra	ponto de fusão (°C)	
	FEA	IFGW
api6040	43,5	41-48
api6535	42	39-46
apm6040	52	49-54
apm6535	51,5	45-51
spi5050	45	44-47
spi5545	44	43-46
spm5050	53,5	52-58
spm5545	53	47-51

Da Tabela 8.2 verifica-se que as amostras interesterificadas possuem os pontos de fusão cerca de 20% menores que as amostras de misturas associativas. Este comportamento também é verificado para as regiões de temperatura identificadas através da célula capacitiva fotopiroelétrica. Apesar dos poucos pontos em função da temperatura (resolução de 1,0 °C), foi possível identificar as regiões de temperatura em que ocorre o ponto de fusão das amostras utilizando-se a célula capacitiva fotopiroelétrica através da detecção dos sinais térmicos de amplitude e fase.

Dados de Ressonância Magnética Nuclear – RMN obtidos por Becker de Almeida [Becker, 2008] nessas amostras de gorduras vegetais mostraram a redução de gorduras sólidas antes e depois da interesterificação quando submetidas a uma variação de temperatura de 10 °C à 55 °C. A fração de gordura sólida é menor nas amostras interesterificadas para a mesma temperatura de referência, resultado coerente com os seus valores de temperatura de fusão mais baixos. Os gráficos obtidos para a fase do sinal na detecção térmica possuem perfis diferentes daqueles obtidos por medidas elétricas. A presença de um pico nas medidas térmicas é devida ao calor latente necessário para a mudança de estado físico da amostra. Então, o calor recebido pela amostra vai majoritariamente para o processo de mudança de estado físico levando a valores altíssimos do calor específico e, portanto, a valores muito pequenos da difusividade térmica. Sendo assim justifica-se a variação significativa do sinal térmico nas transições de fase. A

constante dielétrica relativa por seu lado é uma propriedade intrínseca do material que está relacionada com a capacidade de polarização elétrica, ou seja, a capacidade de reorientação das moléculas do material em questão. Dessa maneira, é esperado um perfil de variação suave no gráfico em função da temperatura.

Conclusão

A abordagem apresentada no primeiro capítulo sobre a lei de Fourier, equação de difusão de calor e o efeito piroelétrico é importante para o entendimento do modelo de detecção fotopiroelétrica *standard* (SPPE) apresentado no capítulo três.

O sensor piroelétrico é constituído por um filme fino e flexível de polímero (PVDF, por exemplo) com espessura da ordem de micrômetros, cujas superfícies são metalizadas por uma liga de *NiCu*. Esta configuração possui características semelhantes à de um capacitor, em que o polímero e suas superfícies metalizadas seriam o dielétrico e as placas planas do capacitor, respectivamente. Isto significa que o sensor possui propriedades térmicas e elétricas relevantes na detecção do sinal fotopiroelétrico senoidalmente modulado. Esse é um dos motivos para a inclusão de um capítulo sobre detecção de capacitância, o qual está localizado na tese precedendo o capítulo que relata o modelo SPPE.

O modelo SPPE (terceiro capítulo) foi apresentado com as passagens matemáticas resolvidas ou indicadas no corpo do texto afim de se permitir uma leitura clara e acessível a respeito desse assunto. A configuração para dois sensores ou DSPPE (proposto por Pereira em sua Tese de Doutorado) integra os modelos SPPE e IPPE em uma única configuração, na qual os sinais

térmicos detectados pelos sensores 1 (sensor termicamente fino) e 2 (sensor termicamente grosso) são importantes para a obtenção dos parâmetros térmicos efusividade e difusividade térmica da amostra investigada por esta metodologia.

As equações de amplitude e fase fotopiroelétricas desta configuração de dois sensores são referidas no quarto capítulo da presente tese sem as demonstrações das mesmas (as demonstrações completas dessas equações estão apresentadas na Tese de Pereira), evitando-se a repetição e redundância do raciocínio utilizado nos modelos citados anteriormente. Embora as equações de amplitude e fase fotopiroelétricas dos sensores referentes ao modelo DSPPE foram apresentadas sem demonstração, ainda nesse capítulo são mostradas algumas simulações computacionais dessas equações para uma região de frequência modulada entre zero e 100 Hz aplicadas em uma amostra de óleo vegetal hipotética de parâmetros térmicos semelhantes aos do óleo de soja. A realização dessas simulações foram importantes para uma análise do comportamento dos sinais térmicos de amplitude e fase detectados nos dois sensores.

A interpretação dos gráficos obtidos das simulações em uma amostra termicamente grossa de óleo ou gordura vegetal geradas a partir da equação de amplitude fotopiroelétrica do sensor 1 revela que esta equação é razoavelmente sensível em um intervalo de frequência de modulação de até 100 Hz. Para os gráficos simulados pela equação de fase fotopiroelétrica, foi observado que a sensibilidade do sinal diminui para valores baixos de frequência de modulação. Isto significa que, para uma região de frequência de modulação que se inicia no limite de amostra (de óleo ou gordura vegetal) grossa até 100 Hz, a equação de fase fotopiroelétrica é sensível para a detecção do sinal térmico (e, conseqüentemente, confiável para a obtenção do valor de efusividade térmica da amostra) nos valores de frequência de modulação acima de 10 Hz (com mais segurança para valores acima de 20 Hz), enquanto que para a equação de amplitude fotopiroelétrica, a limitação está somente na condição de amostra termicamente grossa (acima de 2 Hz).

As equações de amplitude e fase fotopiroelétrica referentes ao sensor 2 são responsáveis pela obtenção da difusividade térmica da amostra investigada. As simulações geradas a partir da equação de amplitude mostraram que esta equação é bastante complicada para a sua interpretação e obtenção do parâmetro difusividade térmica a partir da mesma, sendo que o sinal térmico detectado talvez seja devido principalmente ao parâmetro efusividade térmica. No caso da equação de fase fotopiroelétrica, o sinal térmico gerado a partir das simulações mostra que a equação é razoavelmente sensível (e confiável para a obtenção do parâmetro difusividade térmica da amostra investigada) apenas para valores de frequência de modulação acima de 40 Hz devido à forma complicada da equação de fase fotopiroelétrica referente ao sensor 2.

Esta interpretação implica que, na investigação de uma amostra semelhante a um óleo ou gordura vegetal, o valor do parâmetro efusividade térmica da amostra é obtido utilizando-se a equação de amplitude fotopiroelétrica referente ao sensor 1 para o ajuste do sinal detectado por este mesmo sensor em frequências de modulação na região de amostra grossa, enquanto que para a obtenção do valor da difusividade térmica da amostra, é utilizada para o ajuste do sinal térmico detectado pelo sensor 2 a equação de fase fotopiroelétrica referente a este sensor em frequências de modulação acima de 40 Hz. Essas interpretações são importantes para o enriquecimento do modelo DSPPE aplicado nas investigações de amostras de óleos e gorduras vegetais.

O dispositivo utilizado nas investigações experimentais desenvolvidas neste trabalho é uma extensão da célula fotopiroelétrica de dois sensores correspondente ao modelo DSPPE descrito no sexto capítulo. Esta diferença consiste no fato de que a célula fotopiroelétrica também funciona como uma célula capacitiva, sendo que as faces internas metalizadas dos sensores (isto é, as faces que estão em contato com a amostra investigada) correspondem às placas planas de um capacitor e a amostra armazenada entre esses sensores funciona como o dielétrico do capacitor. A temperatura do conjunto sensor+amostra+sensor é controlável.

Os resultados experimentais preliminares dos sinais elétricos e térmicos obtidos em amostra de margarina realizados em uma célula de apenas um sensor (extensão da célula IPPE) mostraram que esses sinais são sensíveis à variação de temperatura da amostra, sendo possível a utilização do experimento para detecção de transição de fases.

Ao se utilizar a célula de dois sensores para medidas elétricas e térmicas em margarina na temperatura ambiente, para uma região de frequência modulada entre zero e 100 Hz, observou-se na comparação entre os gráficos experimental e teórico detectados e simulados nos sensores 1 (amplitude) e 2 (fase) que há diferenças nos perfis de ajuste dos gráficos na região de frequência modulada abaixo de 30 Hz para o sensor 1 e abaixo de 40 Hz para o sensor 2.

No caso dos perfis dos gráficos do sensor 2 esta diferença é esperada, pois, naquela região a equação de ajuste do sinal de fase térmica não possui sensibilidade suficiente para a obtenção do parâmetro difusividade térmica da amostra examinada, enquanto que para valores de frequência de modulação acima de 40 Hz o gráfico simulado se ajusta muito bem ao gráfico de dados experimentais.

Os valores de amplitude detectados experimentalmente pelo sensor 1 deveriam estar ajustados em toda a região de frequência de modulação a partir do limite de amostra grossa (aproximadamente 2 Hz), mas isso não ocorre. A resposta para esse comportamento talvez seja devido ao fato de que em frequências de modulação próximas do limite *amostra fina/amostra grossa* o sinal detectado pelo sensor 1 receba informação da amostra e do sensor 2 ao mesmo tempo.

Após a calibração da célula, foram investigadas um total de oito amostras compostas por pares de óleos de algodão, palma e soja, as quais foram fornecidas pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA). Quatro das amostras foram sintetizadas pelo método de mistura em diferentes proporções dos componentes, enquanto que as

restantes foram sintetizadas pelo método de interesterificação. Os componentes das amostras de mistura não sofreram modificações físicas e químicas durante o processo de síntese, sendo que as amostras conservaram as mesmas estruturas moleculares, pontos de fusão, propriedades térmicas e elétricas de seus componentes. Nas amostras interesterificadas ocorreu a formação de novos triglicerídeos durante o processo, sendo esses com outras propriedades físicas e químicas. Um dos objetivos propostos neste trabalho foi verificar se a célula de medidas elétricas e térmicas é capaz de identificar as diferenças das propriedades elétricas, térmicas e ponto de fusão entre as amostras sintetizadas por métodos diferentes.

Utilizando-se a célula de medidas de sinais elétricos e térmicos, foi possível obter das oito amostras investigadas os parâmetros efusividade térmica, difusividade térmica, condutividade térmica e constante dielétrica relativa em temperatura ambiente (25 °C) a partir dos sinais térmicos e elétricos medidos para cada amostra analisada. A normalização com a célula vazia nas medidas em temperatura ambiente foi necessária apenas no caso das medidas elétricas para que fossem eliminados os valores de capacitância extra oriundos dos fios condutores de conexão à Ponte de Capacitância RCL e demais capacitâncias parasitas que surgissem no circuito da célula.

Também foram realizadas nas amostras as medidas de sinais térmicos do sensor 1 e sinais elétricos na célula em temperaturas de 25 °C à 55 °C para uma frequência de modulação de 10 Hz. Os perfis dos gráficos obtidos em função da temperatura mostraram que os sinais térmicos de amplitude e fase detectados pelo sensor 1 possuem sensibilidade para a detecção da possível região do ponto de fusão das amostras, enquanto que nas medidas das constantes dielétricas relativas das amostras os gráficos não apresentam clareza ou definição para a localização dos pontos de fusão das amostras em alguma faixa de temperatura. A constante dielétrica relativa por seu lado é uma propriedade intrínseca do material que está relacionada com a capacidade de polarização elétrica. Logo, é esperado um perfil de variação suave no gráfico em função da

temperatura. As regiões de temperatura identificadas nas amostras a partir das medidas térmicas estão coerentes com os pontos de fusão dessas amostras identificados previamente pelo Laboratório de Óleos e Gorduras (LOG) mesmo utilizando-se poucos pontos em função da temperatura.

Referências

- Balderas-López, J. A.; Mandelis, A.. **Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and....** Phys. Rev. B, 40 (14), 9606 (1989)
- Becker-Almeida, D. F. S.. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês.** 2008. 179 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos): Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil
- Blevin, W. R.; Geist, J.. **Influence of black coatings on pyroelectric detectors.** Appl. Opt., 13 (5), 1171 (1974)
- Dadârlat, D.; Chirtoc, M.; Nemat, M.; Candea, R. M.; Bicanic, D.. **Inverse photopyroelectric detection method.** Phys. Stat. Sol. (a), K121, K232 (1990)
- Dadârlat, D.; Chirtoc, M.; Nemat, M.; Candea, R. M.; Bicanic, D... **Inverse photopyroelectric detection method.** Phys. Stat. Sol. (a), K121, K232 (1990)
- Dadârlat, D.; Gibkes, J.; Bicanic, D.; Pasca, A.. **Photopyroelectric (PPE) measurement of thermal parameters in food products.** J. Food Eng., 30, 155 (1996)
- Holeman, B. R.. **Sinusoidally modulated heat flow and the pyroelectric effect.** Infrared Phys., 12, 125 (1972)
- Mandelis, A.; Zver, M.. **Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids.** J. Appl. Phys., 57 (9), 4421 (1985)

Moreira, S. G. C.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Albuquerque, M. L. S. **Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: applicati....** J. Phys. IV France, 125, 849 (2005)

Moretto, E.; Fett, R.. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na ind....** . São Paulo: Varela, 1998. 150 p. ISBN 85-85519-41-X

Pereira, J. de R.. **Detecção fotopiroelétrica em materiais líquidos e pastosos.** 1999. 167 p. Tese (Doutorado em Física): Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil

Pereira, J. de R.; da Silva, E. C.; Mansanares, A. M.; Miranda, L. C. M.. **Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and** Anal. Sci., 17 (Special Issue), s172 (2001)

Programmable Automatic RCL Meter PM6304. Users Manual. Germany: Fluke Corporation, 1995. 158p

Apêndice – Circuitos Capacitivos C.A.

Um capacitor é um dispositivo que armazena cargas elétricas quando submetido a uma tensão elétrica. Esta tensão de alimentação pode ser em corrente contínua ou alternada. O presente capítulo apresenta uma abordagem sucinta a respeito de circuitos de capacitores (circuitos capacitivos) em corrente alternada, em particular os circuitos RC em série e em paralelo, que são analisados na forma fasorial e complexa.

A1. Análise Fasorial de Circuitos Capacitivos em C.A.

A1.1 Circuito RC Série

O diagrama da Fig. A.1 apresenta um circuito RC em série, cuja resistência R e capacitância C estão associadas em série ao circuito da fonte de alimentação de tensão C.A.. A tensão total eficaz do circuito V é a soma fasorial da tensão eficaz no resistor V_R (em fase com a corrente eficaz I que circula no circuito, sendo a mesma para I_R e I_C) com a tensão eficaz no capacitor V_C .

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_R + \mathbf{V}_C; \quad (\text{A1.1})$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_R = \mathbf{I}_C. \quad (\text{A1.2})$$

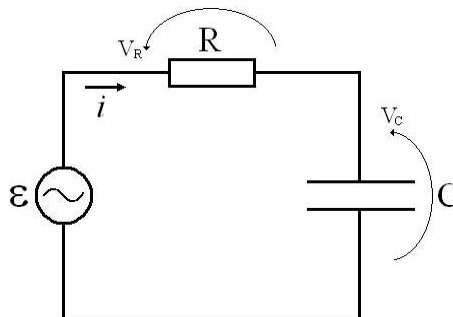


Fig. A.1 – Circuito RC série alimentado por uma fonte de tensão C.A..

O diagrama fasorial e os gráficos de ondas senoidais das grandezas instantâneas correspondentes estão mostrados na Fig. A.2. Considera-se em todos os diagramas fasoriais que

os módulos dos fasores são os valores eficazes das grandezas em questão.

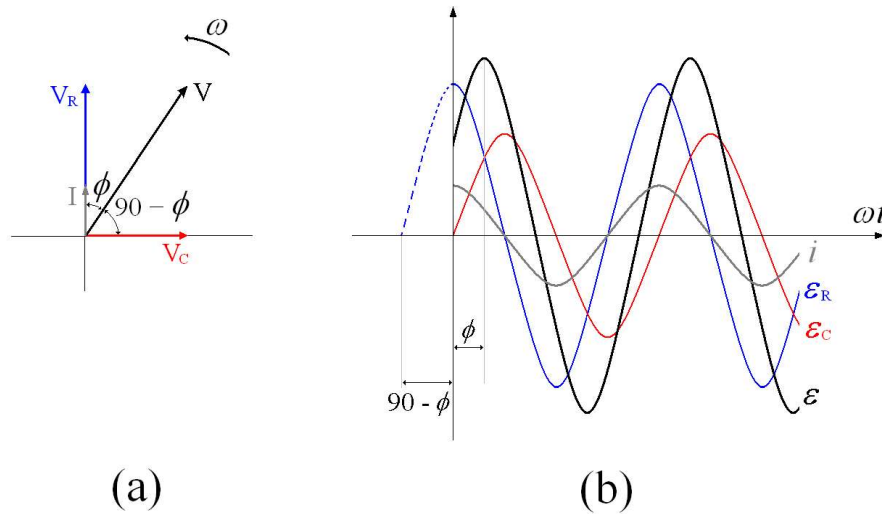


Fig. A.2 – Diagrama fasorial (a) e gráficos de ondas senoidais (b) de um circuito RC série em C.A..

As expressões matemáticas correspondentes às grandezas instantâneas são:

$$\varepsilon = \varepsilon_m (\sin \omega t + 90 - \phi); \quad (\text{A1.3})$$

$$\varepsilon_R = \varepsilon_{R,m} \sin(\omega t + 90); \quad (\text{A1.4})$$

$$\varepsilon_C = \varepsilon_{C,m} \sin \omega t; \quad (\text{A1.5})$$

$$i = i_m \sin(\omega t + 90). \quad (\text{A1.6})$$

A partir dos valores eficazes, os triângulos de tensão, impedância e potência apresentam-se:

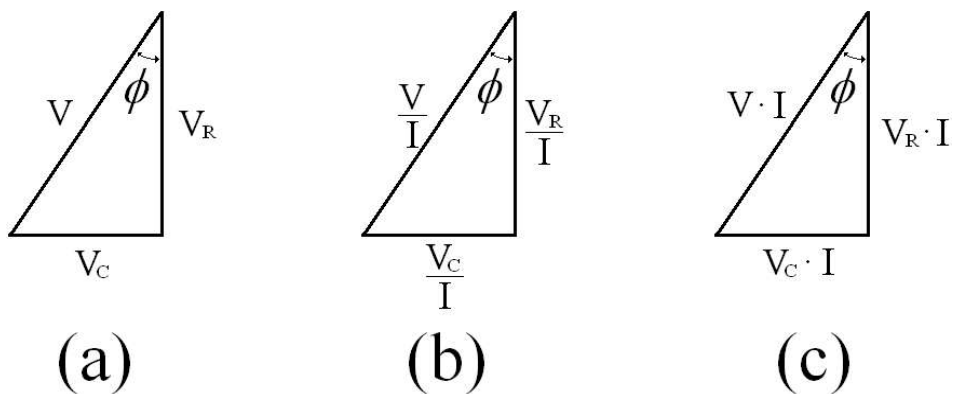


Fig. A.3 – Triângulos de tensão (a), impedância (b) e potência (c).

Da Fig. A.3a, obtém-se

$$V = \sqrt{V_R^2 + V_C^2}; \quad (\text{A1.7})$$

e também

$$\cos \phi = \frac{V_R}{V}; \quad (\text{A1.8})$$

$$\tan \phi = \frac{V_C}{V_R}. \quad (\text{A1.9})$$

A partir da Fig. A.3b, obtém-se:

$$\frac{V}{I} = Z = \text{impedância do circuito}; \quad (\text{A1.10})$$

$$\frac{V_R}{I} = R = \text{resistência}; \quad (\text{A1.11})$$

$$\frac{V_C}{I} = X_C = \text{reatância capacitiva}; \quad (\text{A1.12})$$

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2}; \quad (\text{A1.13})$$

$$\cos \phi = \frac{R}{Z}; \quad (\text{A1.14})$$

$$\tan \phi = \frac{X_C}{R}. \quad (\text{A1.15})$$

As expressões matemáticas obtidas a partir do triângulo de potência da Fig. A.3c são:

$$P_{ap} = V I = \text{potência aparente} (VA); \quad (\text{A1.16})$$

$$P = V_R I = VI \cos \phi = \text{potência real} (w); \quad (\text{A1.17})$$

$$P_{rc} = V_C I = VI \sin \phi = \text{potência reativa} (VA_{rc}). \quad (\text{A1.18})$$

A1.2 Circuito RC paralelo

Em um circuito *RC* paralelo, a resistência *R* e o capacitor *C* estão conectados em paralelo (ver Fig. A.4). Nesta configuração, as tensões nos componentes serão as mesmas da fonte. A corrente total será a soma fasorial das correntes nos ramos do circuito. O diagrama fasorial e os

gráficos de ondas senoidais para a tensão e correntes no circuito RC paralelo são mostrados na Fig. A.5.

$$V = V_R = V_C; \quad (\text{A1.19})$$

$$I = I_R + I_C. \quad (\text{A1.20})$$

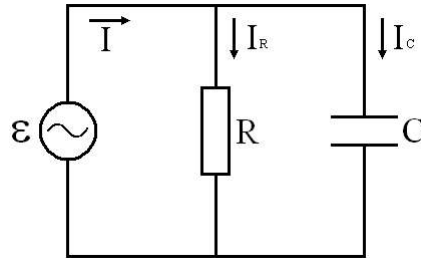


Fig. A.4 – Diagrama de um circuito RC paralelo, em corrente alternada.

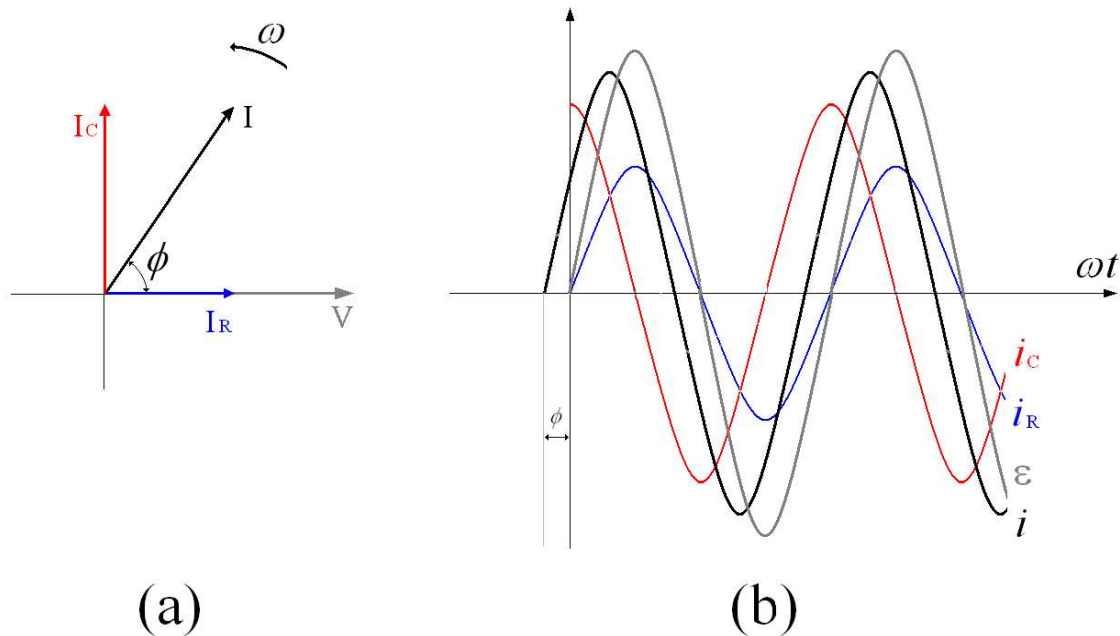


Fig. A.5 – Diagrama fasorial (a) e gráficos de ondas senoidais (b) de i , i_C , i_R , e ε .

As expressões matemáticas das corrente e tensão eficazes são:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \sin \omega t; \quad (\text{A1.21})$$

$$i = i_m \sin(\omega t + \phi); \quad (\text{A1.22})$$

$$i_R = i_{R,m} \sin \omega t; \quad (\text{A1.23})$$

$$i_C = i_{C,m} \sin(\omega t + 90). \quad (\text{A1.24})$$

Os triângulos de correntes, impedância e potência eficazes, são respectivamente:

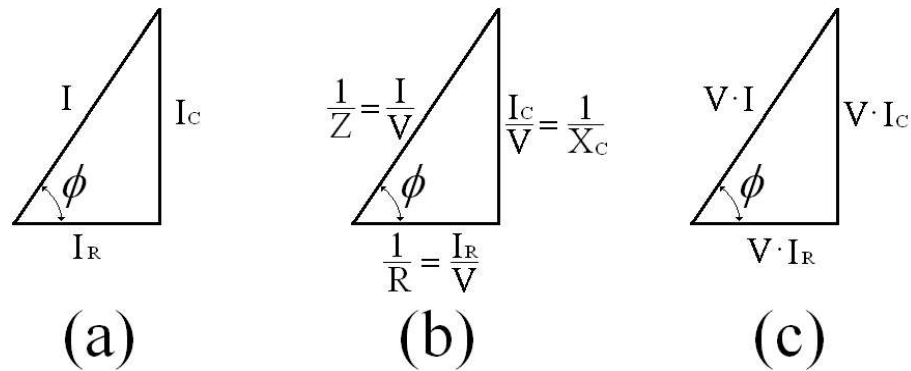


Fig. A.6 – Triângulos de: (a) correntes; (b) impedância; e (c) potência.

A partir da Fig. A.6a obtém-se:

$$I = \sqrt{I_R^2 + I_C^2}. \quad (\text{A1.25})$$

E da Fig. A.6b, obtém-se:

$$\frac{I}{V} = \frac{1}{Z}; \quad (\text{A1.26})$$

$$\frac{I_C}{V} = \frac{1}{X_C}; \quad (\text{A1.27})$$

$$\frac{I_R}{V} = \frac{1}{R}; \quad (\text{A1.28})$$

$$\frac{1}{Z^2} = \frac{1}{X_C^2} + \frac{1}{R^2}. \quad (\text{A1.29})$$

A partir da Fig. A.6c, obtém-se:

$$P_{ap} = V I = \text{potência aparente} (VA); \quad (\text{A1.30})$$

$$P = V I_R = V I \cos \phi = \text{potência real} (w); \quad (\text{A1.31})$$

$$P_{rc} = V I_C = VI \sin \phi = \text{potência reativa} (VA_{rc}). \quad (\text{A1.32})$$

O ângulo de defasagem (ϕ) pode ser calculado em qualquer caso por:

$$\cos \phi = \frac{I_R}{I}; \quad (\text{A1.33})$$

A6

ou

$$\cos \phi = \frac{Z}{R}; \quad (\text{A1.34})$$

ou

$$\cos \phi = \frac{P}{P_{ap}}. \quad (\text{A1.35})$$

A2. Impedâncias Complexas em circuitos RC

As impedâncias de circuitos RC podem ser representadas na forma complexa, sendo esses circuitos associados de duas formas: RC em série e RC em paralelo.

A2.1 Circuito RC Série

Considera-se um circuito RC série e seus diagramas esquemático e fasorial na Fig. A.7.

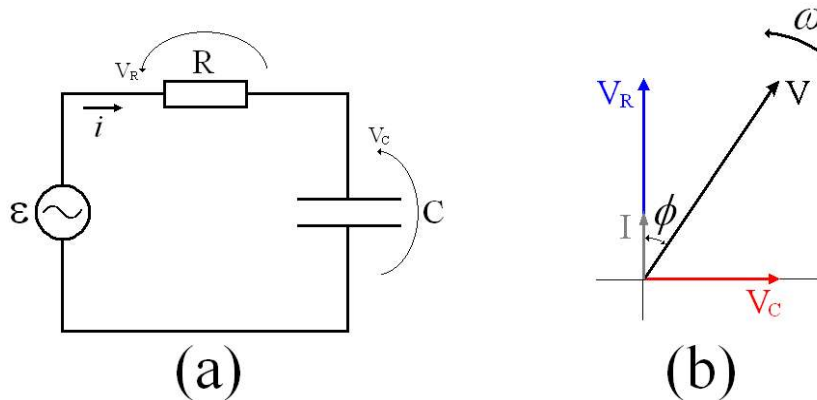


Fig. A.7 – Diagrama esquemático (a) e fasorial (b) de um circuito RC Série, em C.A..

Na Fig. A.7b, tem-se que:

$$\mathbf{I} = I \angle 90^\circ;$$

$$\mathbf{V}_C = V_C \angle 0^\circ;$$

como

$$\mathbf{X}_C = \frac{\mathbf{V}_C}{\mathbf{I}} = (V_C \angle 0^\circ) \div (I \angle 90^\circ) = \frac{V_C}{I} \angle -90^\circ = X_C \angle -90^\circ;$$

onde

$$X_c = \frac{1}{\omega C}; \quad (\text{A2.1})$$

logo, a reatância de um capacitor representada na forma complexa será:

$$\mathbf{X}_c = -j \frac{1}{\omega C}; \quad (\text{A2.2})$$

multiplicando-se o numerador e o denominador, da última expressão, por j e lembrando-se que

$$j^2 = -1,$$

tem-se a outra forma complexa da reatância capacitiva.

$$\mathbf{X}_c = \frac{1}{j\omega C}. \quad (\text{A2.3})$$

O resistor, como já foi visto, na forma complexa não tem parte imaginária. Lembre-se que o diagrama fasorial da Fig. A.7b gira com velocidade angular ω e que a posição em que foram colocados os fasores é pura conveniência, eles poderiam ser representados como na Fig. A.8.

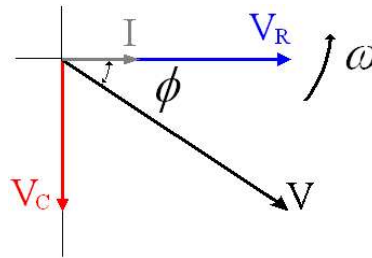


Fig. A.8 – Diagrama fasorial de um circuito RC série.

O que importa é que, num caso ou no outro, a corrente \mathbf{I} no circuito está adiantada em relação à tensão. A tensão \mathbf{V} , que também pode ser representada na forma complexa, é obtida somando-se \mathbf{V}_R com \mathbf{V}_C , isto é, a expressão complexa torna-se:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_R + \mathbf{V}_C; \quad (\text{A2.4})$$

dividindo-se esta expressão por \mathbf{I} , resulta:

$$\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} = \frac{\mathbf{V}_R}{\mathbf{I}} + \frac{\mathbf{V}_C}{\mathbf{I}}; \quad (\text{A2.5})$$

onde,

$$\frac{V}{I} = Z = \text{impedância complexa do circuito;} \quad (\text{A2.6})$$

$$\frac{V_R}{I} = R = \text{resistência do circuito;} \quad (\text{A2.7})$$

$$\frac{V_C}{I} = -j \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{j \omega C} = \text{reatância do capacitor;} \quad (\text{A2.8})$$

desta forma, a impedância do circuito RC série valerá:

$$Z = R + X_C; \quad (\text{A2.9})$$

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C}; \quad (\text{A2.10})$$

$$Z = R + \frac{1}{j \omega C}. \quad (\text{A2.11})$$

A2.2 Circuito RC Paralelo

Considera-se um circuito RC paralelo e seu diagrama fasorial representados na Fig. A.9. A principal diferença para o circuito RC série é a tensão no resistor e capacitor ser a mesma da fonte de alimentação ε . Conseqüentemente, a corrente total não é a mesma para R e C .

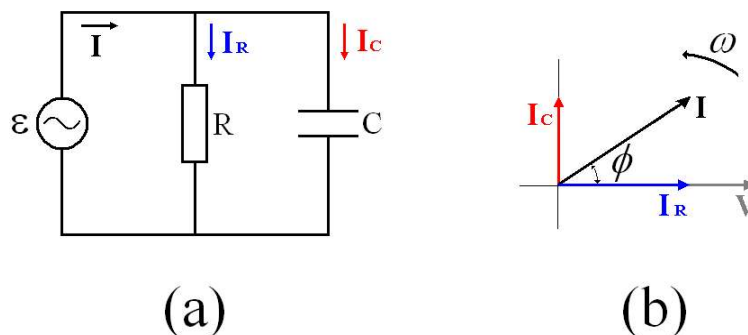


Fig. A.9 – Diagrama esquemático (a) e fasorial (b) de um circuito RC Paralelo, em C.A..

Neste circuito em paralelo, a corrente total complexa I é obtida somando-se as correntes complexas que passam pelo resistor e pelo capacitor.

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_R + \mathbf{I}_C; \quad (\text{A2.12})$$

dividindo-se esta expressão por \mathbf{V} , resulta:

$$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{V}} = \frac{\mathbf{I}_R}{\mathbf{V}} + \frac{\mathbf{I}_C}{\mathbf{V}}; \quad (\text{A2.13})$$

e fazendo-se as substituições para impedância complexa do circuito \mathbf{Z} , resistência do circuito \mathbf{R} e reatância capacitiva \mathbf{X}_C ,

$$\frac{1}{\mathbf{Z}} = \frac{1}{\mathbf{R}} + \frac{1}{\mathbf{X}_C}; \quad (\text{A2.14})$$

obtém-se a expressão para a impedância complexa do circuito RC paralelo:

$$\frac{1}{\mathbf{Z}} = \frac{1}{R} + j \omega C. \quad (\text{A2.15})$$

